



# Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium

Barbara Bazer-Bachi

## ► To cite this version:

Barbara Bazer-Bachi. Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010. Français. <tel-01316792>

**HAL Id: tel-01316792**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01316792>**

Submitted on 17 May 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

# Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium

Présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

pour obtenir le grade de

**Docteur**

Ecole Doctorale : Electronique Electrotechnique Automatique

Spécialité : Micro et Nanotechnologies

par

**Barbara Bazer-Bachi**

soutenue le 10 mai 2010 devant la commission d'examen

Jury

---

Erwann Fourmond  
Gérard Guillot  
Joachim John  
Nam Le Quang  
Mustapha Lemiti  
Isabelle Périchaud  
Bachir Semmache  
Abdelillah Slaoui

Maître de Conférence  
Professeur  
Docteur  
Docteur  
Professeur  
Maître de Conférences  
Docteur  
Directeur de Recherche

Président du Jury  
Membre Invité  
  
Directeur  
Rapporteur  
Membre Invité  
Rapporteur



Cette thèse a été préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Adresse du laboratoire :

INL - Site INSA

Batiment Blaise Pascal - 2ème étage

9 avenue Jean Capelle

69621 VILLEURBANNE Cedex





## Liste des écoles doctorales

SIGLE	ÉCOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNÉES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> <a href="http://sakura.cpe.fr/ED206">http://sakura.cpe.fr/ED206</a> M. Jean Marc LANCELIN Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 0472431395 Fax lancelin@hikari.cpe.fr
EEA	<u>ÉLECTRONIQUE,</u> <u>ÉLECTROTECHNIQUE,</u> <u>AUTOMATIQUE</u> <a href="http://www.insa-lyon.fr/eea">http://www.insa-lyon.fr/eea</a> M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS École Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 0472186097 / Fax : 0478433717 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
E2M2	<u>ÉVOLUTION,</u> <u>ÉCOSYSTEMES,</u> <u>MICROBIOLOGIE,</u> <u>MODÉLISATION</u> <a href="http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2">http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</a> M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 0426235950 / Fax : 0426235949 0607538913 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE</u> <u>SCIENCES-SANTÉ</u> <a href="http://www.insa-lyon.fr/eea">http://www.insa-lyon.fr/eea</a> Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 0472684909 / Fax : 0472354916 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr

---

INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUE</u> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a> M. Alain MILLE Secrétariat : C. DAYEYAN	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautilus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 0472448294 / Fax : 0472431310 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr
Matériaux	<u>MATERIAUX DE LYON</u> M. Jean Marc PELLETIER Secrétariat : C. BERNAVON 83.85 INSA de Lyon	M. Jean Marc PELLETIER MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
MEGA	<u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> M. Jean Louis GUYADER Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Jean Louis GUYADER INSA Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 0472187170 / Fax : 0472437237 mega@lva.insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo<sup>1</sup></u> M. OBADIA Lionel Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 0478697276 / Fax : 0437280448 69621 VILLEURBANNE Cedex Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Gérard Guillot pour m'avoir accueillie à l'INL et m'avoir fait l'honneur d'être président du jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent évidemment à Mustapha Lemiti, pour m'avoir permis de préparer ma thèse dans l'équipe photovoltaïque, pour m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années, mais surtout pour son optimisme sans faille, qui a souvent été d'un grand secours. Erwann Fourmond a également grandement contribué à ce travail, puisqu'il était toujours prêt à répondre à mes questions, aussi farfelues soient-elles. Il n'a également pas hésité à cribler de rouge mes premières versions du manuscrit... Merci Erwann.

Je remercie également Abdellilah Slaoui et Isabelle Périchaud pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit ainsi que Bachir Semmache, Nam Le Quang et Joachim John pour avoir fait le déplacement afin de participer au jury de la soutenance.

Durant ces trois années, j'ai eu l'occasion de côtoyer les membres de l'équipe de recherche et développement de Photowatt. Je remercie donc Nam Le Quang, pour m'avoir accueillie chez Photowatt, Oleksiy Nichiporuk, pour ses conseils toujours avisés ainsi que pour son aide, Virginie Mong-The Yen pour ses talents de négociatrice, ainsi que Michel Gauthier et Magali Rambaud pour leurs divers coups de main lors de mes visites chez Photowatt.

Je tiens aussi à remercier le personnel de Semco et d'Irysolar. Yvon Pellegrin, pour m'avoir reçue chez Irysolar, Bachir Semmache et Cyril Oliver, pour m'avoir assistée lors de mon séjour à Montpellier. Jean-Christophe Aubanel a toujours su résoudre les pannes diverses et variées liées au Lydop, je l'en suis reconnaissante.

Cette thèse a donné lieu à quelques collaborations, à l'extérieur et au sein du laboratoire. Je remercie donc Rémi Monna ainsi que Johann Jourdan (INES), pour m'avoir accueillie au début de ma thèse et m'avoir permis d'utiliser les équipements de la plateforme RESTAURE. Je remercie au passage Thibaut Desrues, avec qui j'ai toujours débattu avec plaisir sur de nombreux sujets touchant de près ou de loin au PV. Je suis également reconnaissante envers Christiane Dubois, pour les nombreuses analyses SIMS qu'elle a effectué, ainsi qu'envers Jean Marie Bluet, pour m'avoir formée sur le FTIR.

Il fut très agréable de travailler au sein de l'équipe photovoltaïque. Avec tous les membres de l'équipe, ce fut un plaisir de partager des moments d'intense réflexion scientifique mais également de franche rigolade. Ceci s'explique notamment par la gentillesse de nos permanents... Je remercie donc très chaudement Anne, Danièle, Alain, Erwann et Mustapha. L'ambiance entre les doctorants et post-doctorants a également grandement contribué à rendre ces trois dernières années agréables. Je suis très reconnaissante envers Caroline, Fatmé, Mailys, Tetyana, Ywona, Gilles, Hubert, JF, José, Julien, Krystian, Louardi, Maxime, Ounsi, Pierre Papet, Pierre Bellanger, Sévak, Yassine et Yeon Sang. Merci également aux stagiaires qui ont participé à l'élaboration de cette thèse : Elvin, Lotfi et Maxime.

Et n'oublions pas les autres doctorants : Elisa, Moïra, Mouna, Raïssa, Ahmed, Alvaro, Arnaud, Bachir, David, Hassan, Jacques, Guillaume, Manu, Octavian, Wael, Yuri avec lesquels j'ai notamment partagé les délicieux repas au RU...

Ce travail de thèse implique évidemment l'aide et le soutien du personnel technique et administratif de l'INL. Je suis très reconnaissante envers Robert, pour les nombreuses pièces qu'il a fabriqué pour contenter les besoins toujours plus grands des machines du sous sol et autres instruments de caractérisation. Je remercie Philippe, qui m'a fait découvrir les mystères de l'électronique et qui fut toujours partant pour m'aider, quelque soit le sujet de mes interrogations. Merci également à l'équipe de la plateforme, Evelyne, Joëlle, Andrei, et Khaled, qui ont toujours patiemment répondu à mes demandes, aussi exigeantes soient-elles... Je remercie enfin les secrétaires et comptables du laboratoire, Annie, Céline, Esther, Martine Rojas, Martine Verdenelli et Séverine. Un merci tout particulier à Virginie pour son efficacité, même dans les cas les plus difficiles ou les plus pressés...

Ces trois années m'ont permis de créer des liens forts ; certains sont devenus des amis. Spéciale dédicace à Caroline et ses carottes, Elisa et sa poupée, Mailys et ses talons, Moïra et son chat, Alain et sa Xin, Erwann et ses bâillements, Manu et ses fromages, JF et ses courts métrages, Maxime/Hubert et leurs magnets, Philippe et sa verticalité, Sévak et ses concombres.

Même s'il paraît que le travail, c'est la santé, l'après travail permet quand même de se la refaire, la santé. Qu'il fut bon de grimper le mont Croix Rousse pour rentrer à la colloc, et cela grâce à Lulutte, Pendule, Ari, Tibelge et Victorinha. Et je n'oublie pas tous les amis, qui se reconnaîtront, avec qui j'ai partagé soirées et weekends, festifs bien sûr !

Je remercie aussi ma famille, qui, mine de rien, a eu un grand rôle dans la thèse. Ils ont eu la patience de lire les ébauches de thèse, de corriger fautes d'orthographe (merci Maman) et de me conseiller en temps que docteurs avertis (merci Papa, Fred et Delph). Enfin, comment ne pas remercier Walf, qui m'a supporté (dans tous les sens du terme) ces derniers mois. Cette thèse est un peu la sienne aussi...

# Résumé

La diminution de l'épaisseur des substrats est l'une des solutions apportées afin de baisser la consommation de silicium utilisé pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium. Ce travail de thèse, en collaboration avec Photowatt Technologies, propose un nouveau procédé de fabrication de cellules solaires, compatible avec de faibles épaisseurs de substrat. En effet, un verrou technique apparaît à mesure que l'épaisseur diminue : la courbure des cellules fines, causée par les contraintes engendrées par une métallisation aluminium pleine plaque sur la face arrière, rend impossible la fabrication des panneaux. Or, en plus de permettre la collecte du courant, l'aluminium en face arrière entraîne un dopage de type P (appelé champ de surface arrière), indispensable à un bon fonctionnement de la cellule.

L'utilisation d'un dopage au bore comme alternative à l'aluminium permet de contourner ce verrou. La formation d'un champ de surface arrière à partir du bore est cependant considérée comme coûteuse car elle nécessite une étape supplémentaire de diffusion à haute température. Le travail de cette thèse consiste en la diffusion des dopants N et P en une seule étape, par co-diffusion. Avant de mettre en place le procédé, nous nous sommes attachés à maîtriser les techniques de dopage séparément.

Le dopage N, permettant la formation de l'émetteur, a été obtenu par diffusion dans un four à basse pression, le four Lydop. Le procédé étant déjà largement développé dans l'industrie, nous nous sommes focalisés sur la réduction des recombinaisons dans l'émetteur, fortement influencées par la présence en surface de précipités d'atomes de phosphore, inactifs électriquement. La variation des paramètres de diffusion nous permet de constater qu'ils ont une grande influence sur la qualité passivante de l'émetteur. De plus, une étude du recuit du nitrure de silicium hydrogéné montre que l'hydrogène a un rôle non négligeable sur la passivation de l'émetteur.

Le dopage P a été obtenu par une technique innovante : la diffusion à partir d'un oxyde dopé au bore (BSG) préalablement déposé par PECVD. Un travail de compréhension des mécanismes de diffusion à partir de l'oxyde dopé a été effectué, mettant en valeur l'importance de l'adaptation des débits de gaz précurseurs afin d'obtenir un dopage maximal, à une température modérée (850°C).

Une fois les deux techniques maîtrisées, des cellules solaires ont été réalisées au laboratoire et en industrie (chez Photowatt). L'amélioration de la qualité de l'émetteur, par une variation des paramètres de diffusion, permet de constater une amélioration des performances de la cellule. Le procédé complet, la co-diffusion du bore et du phosphore, est également appliqué. Il permet de réaliser des structures innovantes, comprenant des contacts arrières localisés, mais également de constater sa faisabilité sur une cellule industrielle.



# Abstract

The substrate thickness diminution is one of the solutions used to decrease the silicon consumption for solar cells fabrication. This thesis, in collaboration with Photowatt Technologies, puts forward a new fabrication process, compatible with thin substrates. The standard industrial process includes full area screen-printed aluminium on the back side of the cell, which allows the current collection and a back surface field (BSF) formation. However, a technical issue appears as the thickness decreases : wafer bowing leading to breakage during later processing.

Boron doping of the back side is a promising technique to get round this issue. However, BSF formation with boron is regarded as an expensive solution because it needs a high temperature diffusion step. This work consists in boron and phosphorus diffusion in a single step, by co-diffusion. Before the process development, we have endeavored to control doping techniques separately.

Phosphorus doping, allowing the emitter formation, is obtained by diffusion in a low pressure Lydop furnace. This technique is largely developed in industry. Then, we have focused on the emitter recombinations reduction, highly influenced by the presence of phosphorus precipitates at the silicon surface, which are electrically inactive. By varying diffusion parameters, we have noticed that the passivation quality is influenced by these phosphorus precipitates. Moreover, a study of silicon nitride firing has shown that hydrogen plays a significant role in emitter passivation. Boron doping is obtained by an innovative technique : diffusion from a boron doped oxide (BSG) first deposited by PECVD. A comprehensive work on the mechanisms of the diffusion from a doped oxide has been done. This has emphasized the importance of gas flow adjustment in order to obtain high doping at moderate temperature (850°C).

Once both techniques overcome, solar cells were realized at laboratory and industry scales. The emitter quality improvement, by changing the phosphorus diffusion parameters, has led to the improvement of the solar cells results. The whole process, including phosphorus and boron co-diffusion, has been then applied. We have achieved innovative structures, with boron BSF and local back contact. Moreover, we have proven the co-diffusion process feasibility on industrial solar cells.





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>17</b>
<b>1 Notions théoriques</b>	<b>21</b>
1 Rappels sur le fonctionnement d'une cellule solaire . . . . .	21
1.1 Caractéristique sous éclairnement et paramètres de la cellule solaire . . . .	22
1.2 Rendement quantique . . . . .	24
2 Pertes fondamentales et technologiques limitant le rendement . . . . .	25
2.1 Pertes fondamentales . . . . .	25
2.2 Pertes technologiques . . . . .	25
3 Méthode standard de fabrication d'une cellule solaire . . . . .	27
4 Théorie de la diffusion thermique . . . . .	29
4.1 Équations de la diffusion . . . . .	29
4.2 Résolution des équations de Fick . . . . .	30
4.3 Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique . . . . .	33
5 Ecart à la théorie de la diffusion dans le silicium . . . . .	36
5.1 Paramètres Physiques . . . . .	36
5.2 Paramètres Technologiques . . . . .	39
6 Conclusion . . . . .	42
<b>2 Problématiques des zones fortement dopées de la cellule photovoltaïque</b>	<b>43</b>
1 Enjeux imposés par la zone fortement dopée $n^+$ en face avant de la cellule . . . .	43
1.1 Le courant de saturation, une image des recombinaisons . . . . .	44
1.2 De la résistance imposée par l'émetteur à la conception du schéma de grille	52
1.3 Conclusion . . . . .	55
2 Enjeux sur la zone fortement dopée $p^+$ en face arrière de la cellule . . . . .	56
2.1 Influence des paramètres caractéristiques du BSF sur le rendement . . . .	57
2.2 Bore ou Aluminium ? . . . . .	58
3 Conclusion . . . . .	61
<b>3 Formation et passivation de l'émetteur <math>n^+</math></b>	<b>63</b>
1 Description du four Lydop . . . . .	63
1.1 Principe et avantages par rapport à un four atmosphérique . . . . .	63
1.2 Dispositif . . . . .	65
2 Optimisation de la formation de l'émetteur . . . . .	67
2.1 Techniques d'évaluation de l'épaisseur de la zone morte . . . . .	67
2.2 Résultats expérimentaux . . . . .	69
2.3 Bilan et conclusion . . . . .	76
3 Passivation de l'émetteur . . . . .	78
3.1 Etat de l'art sur la passivation de l'émetteur par le nitrure de silicium hydrogéné . . . . .	78
3.2 Effet des paramètres de diffusion sur la passivation de l'émetteur . . . . .	79

3.3	Effet du recuit du nitrure sur la durée de vie et le dopage de l'émetteur .	81
4	Conclusion . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Technique innovante pour la formation du champ de surface arrière p+</b>	<b>89</b>
1	Etat de l'art de la diffusion à partir d'un oxyde dopé au bore . . . . .	90
1.1	Dépôt d'oxyde dopé . . . . .	90
1.2	Diffusion à partir d'un oxyde dopé . . . . .	91
2	Dispositif expérimental . . . . .	94
2.1	Principe de fonctionnement du PECVD . . . . .	94
2.2	Mise en place d'une ligne de triméthylborate . . . . .	95
3	Protocole de dépôt . . . . .	95
4	Etude préliminaire . . . . .	98
4.1	Dépôt d'oxyde de bore $B_2O_3$ . . . . .	99
4.2	Dépôt d'un verre de borosilicate BSG . . . . .	99
5	Optimisation du procédé de dopage bore . . . . .	102
5.1	Étude de l'effet des débits gazeux sur le dopage . . . . .	102
5.2	Temps de dépôt . . . . .	107
5.3	Homogénéité du dépôt . . . . .	108
5.4	Retrait de la phase SiB . . . . .	109
6	Conclusion . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Étude de la formation de l'émetteur et du BSF pour la réalisation de cellules photovoltaïques silicium</b>	<b>113</b>
1	Protocole expérimental standard . . . . .	113
2	Réalisation de cellules photovoltaïques à partir de différents types d'émetteurs . .	116
2.1	Résultats obtenus sur substrats monocristallins . . . . .	117
2.2	Résultats obtenus sur substrats multicristallins . . . . .	123
2.3	Conclusion . . . . .	128
3	Réalisation de cellules à partir du procédé de co-diffusion . . . . .	128
3.1	État de l'art sur l'utilisation du B-BSF et de la co-diffusion . . . . .	128
3.2	Résultats obtenus sur substrats monocristallins . . . . .	129
3.3	Résultats obtenus sur substrats multicristallins . . . . .	140
3.4	Conclusion . . . . .	148
4	Conclusion du chapitre . . . . .	149
	<b>Conclusion et Perspectives</b>	<b>151</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>165</b>
	<b>Annexes</b>	<b>167</b>
<b>A</b>	<b>Recette standard pour une diffusion phosphore via le four Lydop</b>	<b>169</b>
<b>B</b>	<b>Caractérisation du dopage</b>	<b>171</b>
1	Mesure de type - Méthodes thermoélectrique et redressement . . . . .	171
1.1	Méthode redressement - Dopage faible . . . . .	171
1.2	Méthode thermoélectrique . . . . .	172
2	Mesure de la résistance carrée - Méthode 4 pointes . . . . .	172
2.1	Mesure de la résistivité par la méthode 4 pointes . . . . .	172
2.2	Détermination de la résistance carrée . . . . .	174
3	Mesure du profil de dopant - SIMS . . . . .	175

<b>C</b>	<b>Caractérisation des cellules photovoltaïques</b>	<b>177</b>
1	Mesure de la durée de vie . . . . .	177
1.1	Concept de durée de vie effective . . . . .	177
1.2	Mesure de durée de vie par décroissance de photoconductivité . . . . .	177
1.3	Analyser les courbes de durée de vie . . . . .	180
2	Mesure de résistance de contact - Méthode TLM . . . . .	182
3	Mesure des caractéristiques électriques et optiques d'une cellule solaire . . . . .	183
3.1	Mesure des caractéristiques électriques de la cellule - IV et SunVoc . . . . .	183
3.2	De la réponse spectrale au rendement quantique interne . . . . .	186



# Introduction

La question énergétique est une des problématiques majeures de nos sociétés. D'une part, le prix des énergies fossiles (qui produisent plus de 80% de l'énergie mondiale) augmente et ce type d'énergie se raréfie. De plus, il existe une réelle nécessité de diminuer les émissions de gaz à effet de serre. D'autre part, la demande en énergie ne cesse d'augmenter. Des solutions alternatives existent cependant : modifier notre manière de consommer l'énergie mais aussi développer des énergies alternatives.

Le photovoltaïque fait partie des énergies pouvant apporter une réponse au problème énergétique actuel. Bien que le photovoltaïque représente une part très faible de la production mondiale d'énergie, elle augmente de plus de 40% par an depuis les dix dernières années. Le développement du secteur dépend grandement des politiques publiques. Ainsi, lorsqu'en 2009, le gouvernement espagnol a décidé de limiter l'aide au photovoltaïque, le marché a été fortement ébranlé. Pour éviter cela, une réduction des coûts de production est nécessaire.

Le silicium est aujourd'hui le matériau le plus utilisé pour la fabrication de cellules solaires : il représente 90% de la production mondiale. Malgré le développement de la filière des couches minces, utilisant d'autres matériaux (CdTe, CIS...), le silicium devrait rester le matériau majoritairement utilisé pendant plusieurs années encore [1]. La filière silicium bénéficie en effet d'une plus grande maturité que celle des couches minces. Le prix de la fabrication des plaques de silicium constitue cependant une part importante des coûts d'élaboration des cellules solaires. Afin de diminuer la consommation de silicium par cellule et par watt, plusieurs voies existent :

- diminuer le coût du matériau, en développant de nouvelles techniques de production et de mise en forme du silicium moins coûteuses,
- augmenter le rendement de conversion de la cellule solaire,
- diminuer l'épaisseur de la cellule.

Le travail de cette thèse, en collaboration avec Photowatt Technologies, se focalise sur ce dernier point. La diminution de l'épaisseur des cellules entraîne en effet l'apparition d'un verrou technique. La courbure des cellules fines, du fait des contraintes engendrées par une métallisation aluminium pleine plaque sur la face arrière, rend impossible la fabrication des panneaux [2]. Cette métallisation pleine plaque réalise bien sûr la collecte du courant mais aussi un dopage de type  $p^+$  (appelé champ de surface arrière ou BSF) indispensable à un bon fonctionnement de la cellule. Pour diminuer l'épaisseur de la cellule, il est donc nécessaire de développer de nouveaux procédés et de nouvelles techniques permettant de s'affranchir d'un BSF en aluminium pleine plaque.

Nous proposons une alternative à l'aluminium : un champ de surface arrière en bore. La formation d'un BSF à partir du bore est cependant considérée comme coûteuse car elle nécessite une étape supplémentaire à haute température. Le travail de cette thèse consiste en la diffusion des dopants N et P (respectivement phosphore et bore) en une seule étape, par co-diffusion (figure 1).

Le dopage P est obtenu grâce à la diffusion à partir d'un oxyde dopé au bore (BSG) dans un

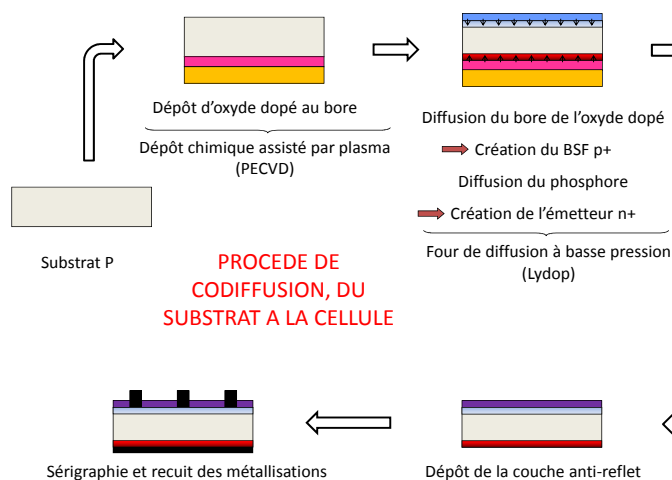


FIG. 1 – Schéma du procédé de co-diffusion développé au sein du laboratoire à partir d'un oxyde dopé au bore déposé par PECVD, suivi d'une co-diffusion dans un four Lydop.

four à basse pression (le four Lydop). Cet oxyde est préalablement déposé par PECVD, sur une seule face du substrat. Quant au dopage N, l'introduction d'une source en phosphore pendant la diffusion bore permet la formation de l'émetteur sur l'autre face du substrat. Nous obtenons ainsi une structure  $n^+pp^+$  compatible avec de faibles épaisseurs de substrat.

Avant de mettre en place le procédé, il est donc nécessaire de maîtriser les techniques de dopage N et P. Une fois les deux techniques contrôlées, nous pouvons établir le procédé complet : la co-diffusion du bore et du phosphore.

Notre thèse s'articule en cinq chapitres :

Dans le **chapitre 1**, nous établissons les notions basiques. La définition du fonctionnement de la cellule solaire ainsi que des pertes agissant sur son rendement permet d'aborder le procédé de fabrication industriel classique. Ce procédé met en avant l'importance de la diffusion, présente dans deux étapes de la fabrication. Nous apportons donc ensuite plus de précisions sur la théorie de la diffusion thermique, outil majeur utilisé lors de la thèse.

Le **chapitre 2** détaille les problématiques principales des zones fortement dopées de la cellule solaire. Ces zones sont la source de pertes technologiques non négligeables : recombinaisons, et pertes résistives. Dans le cas de l'émetteur  $n^+$ , deux paramètres physiques sont importants : le courant de saturation de l'émetteur et la résistance série. Leur définition nous aidera à conclure sur le dopage attendu de l'émetteur. Pour le BSF  $p^+$ , nous présentons son principe avant de comparer les deux dopants candidats : le bore et l'aluminium. Nous définissons également les dopages pouvant convenir pour une application dans le domaine du photovoltaïque. Ce travail effectué dans un laboratoire, est également en collaboration avec l'entreprise Photowatt Technologies. Nous prenons soin de distinguer, pour les deux parties, les enjeux imputant aux forts dopages dans le cas d'une cellule fabriquée en laboratoire ou dans l'industrie.

Le **chapitre 3** présente les résultats obtenus expérimentalement pour la formation de l'émetteur par une diffusion phosphore dans un four travaillant à basse pression, le four Lydop, dont la source en dopant est le  $POCl_3$ . Le procédé étant déjà largement développé par l'industrie, nous nous focalisons sur la réduction des recombinaisons dans l'émetteur, fortement influencées par

la présence en surface de précipités d'atomes de phosphore, inactifs électriquement. La variation des paramètres de diffusion nous permet d'évaluer la quantité de ces précipités. Nous observons également la passivation de l'émetteur par ce biais. Enfin, l'optimisation du recuit du nitrure de silicium hydrogéné nous permet de comprendre le comportement de l'hydrogène, issu de cette couche, vis à vis de l'émetteur.

Dans le **chapitre 4**, nous décrivons la technique permettant l'obtention d'un dopage  $p^+$  d'une manière innovante, par dépôt PECVD d'une couche d'oxyde dopé au bore BSG, suivi d'une diffusion dans le four Lydop. Contrairement à la diffusion phosphore, la diffusion bore nécessite un travail de compréhension des mécanismes de dépôt et de diffusion à partir d'un oxyde dopé. Nous optimisons les paramètres de dépôt permettant d'obtenir une couche fortement dopée  $p^+$ , tout en conservant une température de diffusion de 850°C. Cette optimisation induit une étude poussée de la composition du BSG. Nous travaillons également au retrait des précipités SiB, néfastes pour la durée de vie.

Enfin, le **chapitre 5** voit l'application des techniques de dopage développées dans les chapitres précédents à la fabrication de cellules solaires. Deux types de cellule sont fabriquées ; au laboratoire et en collaboration avec Photowatt, avec des matériaux silicium respectivement mono et multicristallins. Ainsi, nous pouvons observer les effets de la variation des paramètres de diffusion de l'émetteur sur les performances de la cellule de laboratoire, mais également industrielle. Puis, nous validons la faisabilité de la co-diffusion pour la fabrication de cellules solaires. L'utilisation de la co-diffusion, et du BSF au bore, permet de réaliser des cellules solaires monocristallines comprenant des contacts arrières localisés. Enfin, l'application du procédé de co-diffusion à un matériau multicristallin nous permet, en plus de comparer l'utilisation d'un BSF bore ou aluminium, d'évaluer l'effet thermique de la co-diffusion sur les performances de la cellule.

Ce travail a été financé par le Centre National de la Recherche Scientifique et par Photowatt Technologies. Le développement du procédé de co-diffusion a fait l'objet d'un brevet, déposé le 24 avril 2010 sous le numéro 10/53154.





# Chapitre 1

## Notions théoriques

Le travail de cette thèse porte majoritairement sur la réalisation par diffusion des zones fortement dopées d'une cellule solaire. Avant de rentrer davantage dans les détails, nous proposons, dans ce chapitre, d'établir les notions de base en ce qui concerne la cellule photovoltaïque et la diffusion.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire, ses principaux paramètres caractéristiques, ainsi que les limites imposées par la théorie et la technologie de fabrication seront brièvement exposés. Une description de la méthode de fabrication de la cellule permettra de mettre en évidence l'outil majeur utilisé lors de cette thèse : la diffusion.

Nous aborderons donc ensuite la théorie de la diffusion, outil utilisé afin de créer les zones fortement dopées de la cellule solaire.

### 1 Rappels sur le fonctionnement d'une cellule solaire

Le fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur l'effet photovoltaïque, soit la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. L'**absorption** de lumière permet la **conversion** de la lumière en charges électriques, qui sont ensuite **collectées** par un circuit extérieur.

La collecte des charges (électrons et trous) nécessite leur séparation. Dans le cas d'une cellule solaire à base de semi-conducteur (plus particulièrement de silicium), la structure utilisée est la jonction PN : la différence de potentiel créée à la jonction de deux semi-conducteurs de type N et P permet la séparation des porteurs. Une fois les porteurs dissociés, ceux-ci diffusent vers l'extrémité de la cellule, entraînant l'apparition d'une tension aux bornes de cette dernière. Pour plus d'informations sur la physique des semi-conducteurs, et plus notamment des photopiles, de nombreux ouvrages existent [3, 4, 5, 6].

La structure de base d'une cellule solaire est représentée figure 1.1(a). Elle consiste en un substrat de type P, base (dont les porteurs de charge majoritaires sont les trous), une zone en face avant fortement dopée  $N^+$ , appelée émetteur (majoritaires : électrons). La jonction de ces deux zones va entraîner la création de la zone de charge d'espace (ZCE), représentée par le diagramme de bande (figure 1.1(b)). C'est dans cette zone que les porteurs sont séparés : les charges positives (trous) minoritaires dans l'émetteur, si elles arrivent au bord de la ZCE, sont happées par le champ  $\vec{E}$  puis se retrouvent dans la base où elles sont majoritaires. Le phénomène inverse se produit pour les électrons, minoritaires dans la base.

Les échelles utilisées sur la figure ne sont pas respectées ; l'épaisseur de l'émetteur est de quelques centaines de nanomètres alors que le substrat, autrement dit la base, mesure de 50 à 300  $\mu\text{m}$ .

La couche anti-reflet permet, comme son nom l'indique, d'éviter la réflexion des photons en surface, et donne à la face avant sa couleur typique, généralement bleue. Enfin, sont représentés

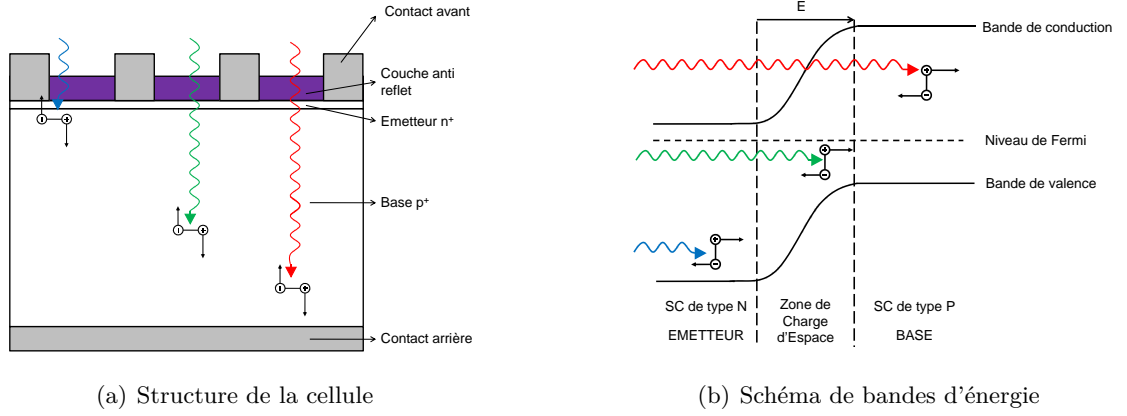


FIG. 1.1 – Schémas de principe du fonctionnement d'une cellule solaire à jonction PN.

figure 1.1(a), sous forme de grille sur la face avant, et généralement pleine plaque sur la face arrière, les contacts métalliques permettant la collecte des charges vers le circuit extérieur.

### 1.1 Caractéristique sous éclairement et paramètres de la cellule solaire

La caractéristique  $I(V)$  idéale de la cellule solaire contient deux composantes. La première met en valeur le comportement de la jonction PN sous polarisation (nous reviendrons sur l'obtention de cette caractéristique dans la partie 1.1). La cellule étant sous illumination, le deuxième terme décale la caractéristique de  $-I_L$ , soit du courant résultant de l'éclairement :

$$I(V) = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1.1)$$

où  $I_0$  est le courant de saturation en A,  $q$  la charge de l'électron en C,  $k$  la constante de Boltzmann en  $eV.K^{-1}$  et  $T$  la température en K.  $I_L$  est le courant résultant de l'éclairement (en A), autrement dit, courant photogénéré.

Cette équation ne tient pas compte des recombinaisons ayant lieu dans la zone de charge d'espace. Une deuxième diode est ajoutée, prenant en compte les recombinaisons dans la ZCE (en supposant dans ce cas qu'il existe un seul centre de recombinaison dans la ZCE). Cette équation traduit un peu mieux la caractéristique  $I(V)$  réelle d'une cellule solaire, elle est souvent appelée modèle à deux diodes :

$$I(V) = I_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV}{n_1 kT}\right) - 1 \right] + I_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV}{n_2 kT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1.2)$$

Le premier terme correspond au courant produit par les zones quasi neutres (émetteur et base) de la diode PN,  $I_{01}$  est donc le courant de saturation dû à la diffusion des porteurs dans ces zones.  $n_1$  (sans unité) est le facteur d'idéalité traduisant cette diffusion, il est généralement égal à 1. Le deuxième terme correspond au courant de génération/recombinaison ayant lieu dans la ZCE.  $I_{02}$  est le courant de saturation dans la ZCE. Il est souvent appelé courant de fuite, puisque le courant résultant de cette diode est un courant tunnel, ou un courant de recombinaison via un défaut dans la ZCE. Quant à  $n_2$ , c'est le facteur d'idéalité traduisant les générations/recombinaison, il est généralement égal à 2. Enfin, comme dans l'équation 1.1, le troisième terme correspond au courant photogénéré.

L'équation 1.2 est tracée figure 1.2. De cette caractéristique, on peut tirer trois paramètres, dont les valeurs permettent de caractériser les performances de la cellule solaire :

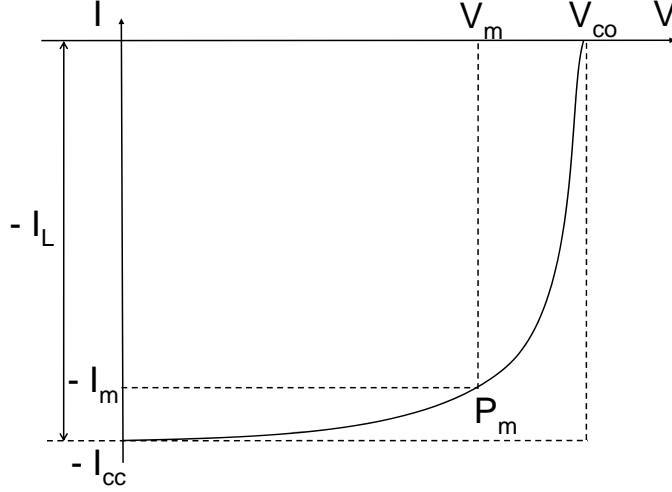


FIG. 1.2 – Caractéristique IV d'une cellule solaire.

**le courant de court-circuit  $I_{cc}$**  : caractérisant le courant circulant lorsque la cellule est en court circuit. Généralement, le courant de court circuit est égal au courant photogénéré  $I_L$ , sauf dans le cas où la résistance série est très élevée ( $R_S > 10 \Omega.cm^2$ ).

**la tension de circuit ouvert  $V_{co}$**  : caractérisant la différence de potentiel entre les deux bornes de la cellule sous éclairnement, lorsque le circuit extérieur est ouvert, soit :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (1.3)$$

Au vu de cette équation, remarquons ici que le  $V_{co}$  dépend grandement du courant de saturation  $I_0$

**le facteur de forme  $FF$**  : caractérisant le ratio entre les deux rectangles représentés figure 1.2, soit :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (1.4)$$

De ces trois paramètres découle le rendement de la cellule solaire, défini comme :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} = \frac{I_{cc} \times V_{co} \times FF}{P_{inc}} \quad (1.5)$$

Le rendement de la cellule solaire  $\eta$  correspond donc au rapport entre la puissance maximale et la puissance incidente. Ces paramètres électriques variant avec l'intensité lumineuse, par convention, on utilise pour les tests sous éclairnement les conditions suivantes : un éclairnement d'AM1.5G<sup>1</sup> et une température de 25°C. On exprimera alors la puissance maximale en Watt-crête ( $W_c$ ) pour spécifier que les mesures ont été réalisées sous ces conditions standard. La puissance incidente sous AM1.5G correspond à  $100 mW.cm^{-2}$ . La puissance maximale est elle même déduite des trois paramètres définis plus haut, et représentés sur la figure 1.2.

L'annexe C revient plus en détails sur les méthodes utilisées au laboratoire pour l'obtention de ces paramètres.

<sup>1</sup>Le spectre AM1.5G correspond à une position à 45° du soleil par rapport au zénith et à un rayonnement d'environ  $1kW/m^2$

## 1.2 Rendement quantique

La caractérisation électrique de la cellule solaire permet d'obtenir un panel d'informations intéressantes, mais elle est limitée. Nous le verrons ensuite, les différentes pertes se traduisent par un effet sur les paramètres suscités ( $I_{cc}$ ,  $V_{co}$  et  $FF$ ). Cependant, cela ne permet pas d'avoir une information précise sur la région qui suscite une diminution d'un paramètre donné.

Le rendement quantique interne permet d'obtenir plus d'informations dans ce sens. Ce dernier correspond au ratio entre les porteurs collectés (correspondant en fait au courant de court circuit) et les photons incidents, **pour une longueur d'onde donnée**. Ainsi, dans le cas idéal où tous les photons incidents génèrent une paire électron-trou, qui est ensuite collectée, le rendement quantique est égal à 1. Le fait de se placer à une longueur d'onde donnée va permettre d'analyser la cellule à différentes profondeurs, comme le montre la figure 1.3.

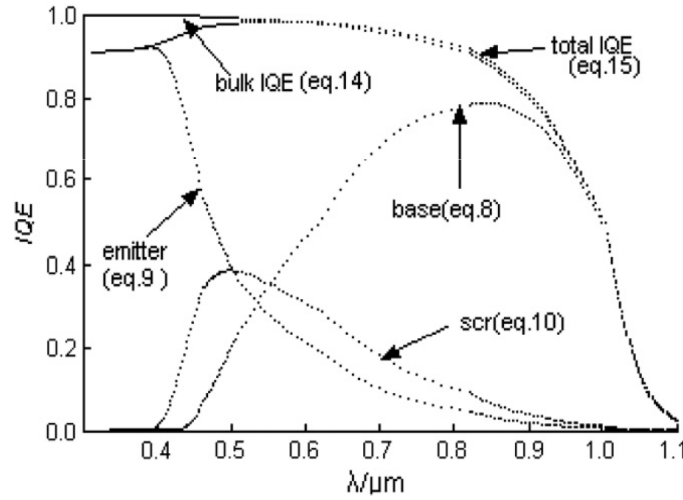


FIG. 1.3 – Rendement quantique d'une cellule solaire (total IQE), avec les contributions des différentes zones de la cellule solaire [7]

Ainsi, on remarque que l'émetteur, en face avant de la cellule, contribue au rendement en dessous de 500 nm, alors que la ZCE (scr sur la figure) a un effet maximal à 500 nm. Quant à la base, elle influe sur le rendement quantique aux fortes longueurs d'onde.

Autrement dit [8] :

- pour  $\lambda < 500 \text{ nm}$ , l'absorption est élevée et les paires électrons-trous seront générées dans les premiers nanomètres du silicium. Cette partie de la réponse spectrale caractérisera donc l'influence de la face avant (recombinaisons).
- pour  $500 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$ , l'absorption est plus faible et la génération sera répartie sur une plus grande profondeur du silicium. La partie correspondante de la réponse spectrale est généralement élevée et permet par simulation de la cellule d'extraire la durée de vie du substrat.
- pour  $900 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$ , l'absorption devient faible et la création de paires électrons-trous se fait à plusieurs centaines de micromètres dans la profondeur de la cellule. Cette partie de la réponse est liée à la face arrière (réflectivité, recombinaisons). Au-delà de l'énergie du gap, plus aucune paire électron-trou n'est générée.

Il est donc possible, grâce à l'évaluation du rendement quantique, de localiser plus précisément les sources limitant les performances de la cellule.

Maintenant que le fonctionnement de base et les grandeurs caractéristiques sont définies, nous allons évoquer les pertes qui limitent le rendement de la cellule.

## 2 Pertes fondamentales et technologiques limitant le rendement

Bien évidemment, le rendement de la cellule solaire est limité par différents facteurs, qu'ils soient théoriques ou technologiques. Nous allons ici les passer en revue. Dans chaque cas, nous verrons sur quels paramètres électriques ils influent.

### 2.1 Pertes fondamentales

Il existe tout d'abord des pertes fondamentales qui sont inévitables. Ces pertes limitent le rendement théorique de la cellule solaire silicium à 29,8% [9, 10].

#### *Absorption incomplète des photons*

Les photons dont l'énergie est inférieure à l'énergie de la bande interdite (soit 1,12 eV) ne peuvent pas être absorbés par le silicium. Ils ne contribuent alors pas à la création de paires électron-trou. Ceci entraîne une perte d'environ 27% sur le rendement.

#### *Excès d'énergie des photons*

Les photons dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite perdent l'énergie en excès par thermalisation, qui ne participe donc pas à la création de paires électron-trou. Cette perte représente environ 28% de perte sur le rendement sous AM1,5.

Ces deux premières limitations, influant sur le courant de court-circuit  $I_{cc}$  et sur la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ , réduisent le rendement théorique à 45% [11].

#### *Facteur de tension*

La tension de court circuit  $V_{co}$  ne peut dépasser l'énergie du gap, soit  $E_g/q$ . A cela s'ajoute les recombinaisons Auger, qui limitent le  $V_{co}$  à 0,65V pour une cellule solaire épaisse, et à 0,72V pour une cellule de 20  $\mu m$  d'épais [10, 12].

#### *Facteur de forme*

Dans l'idéal, le facteur de forme serait égal à 1, si la courbe  $I(V)$  était carrée. Cependant, la forme exponentielle de la caractéristique  $I(V)$ , due à la statistique de Boltzmann, limite le facteur de forme à 0,89.

### 2.2 Pertes technologiques

Les pertes évoquées ci-dessus ne peuvent être évitées, même dans le cas d'une cellule solaire idéale. Or, d'autres phénomènes, réduisent encore le rendement. Ces limitations sont majoritairement technologiques, ce qui signifie qu'il est possible de travailler à leur amélioration. Elles sont de trois formes : optiques, par recombinaison et résistives.

#### *Pertes optiques*

Les pertes optiques sont les pertes technologiques dues à la non absorption d'un photon dans le matériau :

- La face avant de la cellule solaire est recouverte par une grille en métal (elle recouvre environ 10 % de la surface avant dans le cas d'une cellule industrielle standard), qui empêche les photons de pénétrer dans le matériau.
- Le silicium possède un indice de réfraction très élevé, ce qui entraîne une réflexion en surface importante. Ceci peut être amélioré par la couche anti-reflet, dont la réflectivité est de 10% environ.
- Si la cellule n'est pas suffisamment épaisse, il se peut que les photons de faible énergie (ou de grande longueur d'onde) ne soient pas absorbés dans l'épaisseur du matériau.

Les pertes optiques ont un effet majoritaire sur le courant de court-circuit. Si l'on cherche à réduire l'ombrage, on sera confronté à des problèmes de résistance série (et donc de facteur de forme), la collecte des porteurs étant faite sur une surface amoindrie.

#### *Pertes par recombinaison*

Une fois la paire électron-trou créée, les charges doivent diffuser jusqu'aux contacts de la cellule. Cependant, s'ils se recombinent avant d'atteindre les contacts, ils ne participeront plus à la génération de courant. Différents mécanismes existent entraînant la recombinaison de la paire, en volume ou en surface [13, 14].

En volume, il existe trois mécanismes :

- Les recombinaisons radiatives correspondent à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, donnant naissance à une radiation, sous forme de photon. Dans le cas du silicium, on considère que la recombinaison radiative est négligeable comparée aux autres mécanismes de recombinaison.
- La recombinaison Auger est un mécanisme à trois particules : un électron de la bande de conduction, se recombinant avec un trou de la bande de valence, transfère l'énergie excédentaire à une troisième particule, ou dans la bande de conduction, ou dans la bande de valence. Remarquons ici que les recombinaisons Auger seront d'autant plus élevées que le dopage est élevé [14] .
- Les recombinaisons par défauts, couramment appelées recombinaisons Shockley Read Hall (SRH), sont dues à la création de niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite, par des défauts présents dans le substrat (impuretés, dislocations). Ces niveaux facilitent alors les recombinaisons [15, 16].

Les recombinaisons radiatives et Auger sont des recombinaisons intrinsèques au matériau, c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas du procédé de fabrication mais plutôt du semi-conducteur lui-même. Par contre, les recombinaisons SRH, sont dites extrinsèques.

En surface, les recombinaisons sont majoritairement dues à la présence d'un grand nombre de niveaux d'énergie dans la bande interdite, car la surface constitue une zone de fortes discontinuités (liaisons pendantes).

Les recombinaisons ont un effet sur la tension de circuit ouvert via le courant de saturation  $J_{01}$ , ainsi que sur le courant de court circuit, lorsque les charges se recombinent avant d'avoir atteint la ZCE. Les recombinaisons, lorsqu'elles ont lieu dans la ZCE, auront un effet sur le courant de saturation  $J_{02}$ . Ces deux paramètres ont également un effet direct sur le facteur de forme [17].

#### *Pertes résistives*

Le rendement de la cellule est également affecté par les pertes résistives. Elles sont dues aux résistances parallèles, telles que les fuites par les bords de la cellule photovoltaïque ou lorsque le métal de la face avant court-circuite l'émetteur. Le deuxième type de perte est dû aux pertes en puissance dues à la résistivité des différents éléments de la cellule solaire : les résistances série.

L'équation 1.1 néglige les effets parasites dûs aux différentes résistances. En prenant en compte les résistances série et parallèle, l'équation 1.1 devient alors :

$$I(V) = I_{01} \left[ \exp \left( \frac{qV - IR_s}{n_1 kT} \right) - 1 \right] + I_{02} \left[ \exp \left( \frac{qV - IR_s}{n_2 kT} \right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_L \quad (1.6)$$

$R_s$  ( $\Omega$ ) correspond aux résistances série,  $R_p$  ( $\Omega$ ) à la résistance parallèle.

Les figures 1.4(a) et 1.4(b) montrent les effets des résistances parasites sur la caractéristique IV de la cellule.

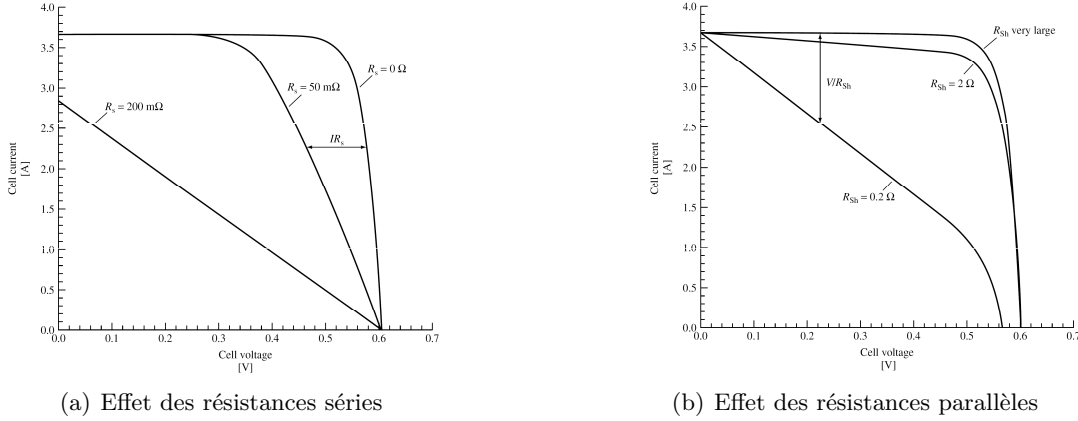


FIG. 1.4 – Caractéristiques IV sous éclairement mettant en valeur les effets des résistances parasites [5]

Au vu de ces figures, on constate que la résistance série n'a pas d'effet sur la tension de circuit ouvert. Cependant, si elle est trop élevée (200 mΩ sur la figure), elle peut entraîner une réduction du courant de court-circuit. Quant à la résistance parallèle, elle aura d'autant plus d'effet qu'elle est faible. Dans le cas d'une résistance parallèle très faible, elle peut de plus entraîner une diminution de la tension de circuit ouvert. Dans les deux cas, les pertes résistives influenceront évidemment sur le facteur de forme.

L'annexe C décrit rapidement les différents moyens de caractérisation utilisés pour les déterminations des résistances séries et parallèles.

### 3 Méthode standard de fabrication d'une cellule solaire

Les matières premières utilisées sont des wafers de silicium mono- ou multicristallins, des plaques rondes, carrées ou « pseudo-carré » d'une épaisseur variant de 180 à 300  $\mu m$ . Ces wafers subissent différentes étapes de fabrication afin d'obtenir la structure décrite figure 1.1(a). La figure 1.5 présente ces étapes dans le cas de la fabrication d'une cellule solaire industrielle.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux étapes de diffusion, liées à la formation de l'émetteur (étape 2) et du champ de surface arrière (BSF), qui est représentée sur la figure par l'étape de recuit des contacts (étape 6). L'émetteur est généralement formé à partir d'une diffusion phosphore, alors que le BSF est issu de la diffusion de l'aluminium ou du bore. Nous reviendrons sur l'utilité de la formation du BSF dans le chapitre 2.

Ces quelques pages ont donc permis d'établir les bases nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'une cellule solaire. Nous avons défini les limites fondamentales et technologiques qui limitent le rendement de la cellule. Ont également été mises en relief les étapes de la fabrication impliquant la diffusion thermique des dopants, dont nous allons voir les bases dans ce qui suit.







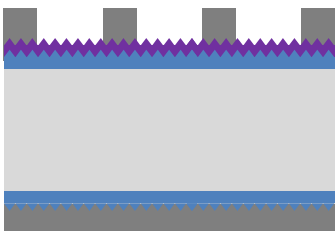
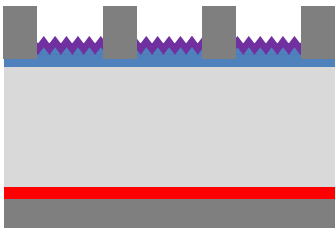
	<p>Etape 1 : Traitement de surface et texturisation</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Décapage à la soude</li> <li>- Texturation acide ou basique</li> </ul>
	<p>Etape 2 : Formation de la jonction n<sup>+</sup>p</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Diffusion au phosphore (POCl<sub>3</sub> – 850°C – 30 min env.)</li> </ul> <p>→ Formation d'une zone n<sup>+</sup> en surface</p>
	<p>Etape 3 : Ouverture de la jonction</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Gravure plasma latérale (CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>)</li> </ul>
	<p>Etape 4 : Dépôt de la couche anti-reflet</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépôt PECVD de SiNx:H (NH<sub>3</sub> + SiH<sub>4</sub> / env. 400°C)</li> </ul>
	<p>Etape 5 : Métallisation</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sérigraphie Ag grille en face avant</li> <li>- Sérigraphie Al pleine plaque en face arrière</li> <li>- Séchage à l'étuve (150°C)</li> </ul>
	<p>Etape 6 : Recuit des contacts</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Four à passage (env. 800°C – 30 sec)</li> </ul> <p>→ Formation d'une zone p<sup>+</sup> en face arrière.</p>

FIG. 1.5 – Schéma des différentes étapes de fabrication de cellules photovoltaïques industrielles en silicium multicristallin (les dimensions ne sont pas respectées).

## 4 Théorie de la diffusion thermique

La formation des jonctions  $n^+$  et  $p^+$  est obtenue par dopage. Le dopage dans les semi-conducteurs est possible grâce à l'introduction d'atomes (impuretés) dans le cristal, possédant une valence différente de celle des éléments composant le semi-conducteur. Le dopage permet alors de contrôler la concentration de charges et donc la conductivité du semi-conducteur.

Il existe différents moyens pour introduire des impuretés pour le dopage des matériaux semi-conducteurs dont nous pouvons retenir [18] :

- l'implantation ionique,
- la croissance de couche par épitaxie,
- la diffusion thermique.

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons la diffusion thermique à partir d'un oxyde dopé pour le bore et à partir d'une source liquide pour le phosphore. Comme son nom l'indique, l'apport d'énergie nécessaire au déclenchement de ce type de diffusion se trouve sous forme de chaleur.

Nous allons détailler les principales équations régissant la théorie de la diffusion thermique et les écarts possibles à la diffusion.

### 4.1 Équations de la diffusion

Lorsque la température est élevée, et qu'une non-uniformité des variables thermodynamiques est créée (par exemple une variation de la concentration en impuretés dans le matériau), un transport de matière (par exemple des impuretés) s'effectue dans le matériau afin de rétablir l'équilibre thermodynamique. Deux conditions sont donc nécessaires pour obtenir la diffusion : d'une part, une non uniformité de la concentration en impuretés, d'autre part une énergie thermique qui permettra aux impuretés de migrer afin de rétablir l'équilibre en concentration.

Afin de modéliser la diffusion, différentes équations d'origine thermodynamique ont été mises au point. Elles traduisent la diffusion à l'échelle macroscopique.

#### 4.1.1 Équations de Fick

Dans le cas le plus simple, on suppose que l'espèce diffusante n'est soumise qu'au gradient de concentration. Il est possible de montrer par la thermodynamique des processus irréversibles que la force motrice est proportionnelle au gradient de l'entropie partielle de mélange. Une série de calculs mène à l'équation traduisant la première loi de Fick. Le flux d'impuretés  $\vec{J}$  est proportionnel au gradient de concentration en impuretés :

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} (C) \quad (1.7)$$

Où  $J$  est le flux d'impuretés en  $cm^{-2}.s^{-1}$ ,  $C$  la concentration en impuretés en  $cm^{-3}$  et  $D$  le coefficient de diffusion en  $cm^2.s^{-1}$ . Le signe  $-$  traduit le fait que les impuretés se déplacent des zones à forte concentration vers les zones à faible concentration.

Dans le cas général (matériau non isotrope ou subissant une déformation), le flux est une grandeur vectorielle ; le coefficient de diffusion est donc un tenseur. Le silicium est un matériau isotrope (structure cristalline cubique) et s'il n'est pas soumis à des contraintes, il est possible de simplifier la première loi de Fick en une équation à une dimension, le coefficient de diffusion devenant alors un scalaire :

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (1.8)$$

---

<sup>2</sup>Le cm est l'unité métrique utilisée dans la physique des semi-conducteurs

### 4.1.2 Flux Généralisés : termes d'entraînement

Dans la première loi de Fick, il est considéré que l'impureté est seulement soumise au gradient de concentration dans le matériau. Cependant, il peut exister d'autres forces motrices (champ de contraintes, champ électrique, ...) pouvant entraîner le transport des impuretés. L'impureté acquiert alors une vitesse stationnaire de déplacement dans le matériau. Un deuxième terme est donc ajouté à la première loi de Fick dans le cas d'un matériau isotrope :

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} + uC \quad (1.9)$$

Où  $u$  ( $cm.s^{-1}$ ) est la vitesse stationnaire moyenne.

Le premier terme (terme Fickien) traduit alors la contribution du gradient de concentration alors que le second (terme d'entraînement) traduit celle de toutes les autres forces motrices. Afin de modéliser le flux des impuretés, il est donc important d'identifier toutes les forces motrices qui interviennent. On retiendra que dans le cas où l'entraînement est seulement dû à un champ électrique, l'équation 1.9 devient :

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} + \mu EC \quad (1.10)$$

Où  $\mu$  est la mobilité ( $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ),  $E$  le champ électrique ( $V.m^{-1}$ ). Le signe dépend de la charge portée par l'impureté.

### 4.1.3 Deuxième Loi de Fick

Cette loi permet de décrire l'évolution temporelle de la concentration en impuretés dans le matériau. Si l'on suppose que le système est conservatif, c'est-à-dire qu'il n'y a ni perte ni formation d'atomes de l'impureté diffusante, on peut alors établir le bilan de matière suivant :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = -\frac{\delta J}{\delta x} \quad (1.11)$$

D'où, d'après la première loi de Fick :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = -\frac{\delta}{\delta x} \left( -D \frac{\delta C}{\delta x} \right) = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (1.12)$$

Dans le cas où l'impureté est soumise à plusieurs forces, la deuxième loi de Fick devient :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - u \frac{\delta C}{\delta x} - C \frac{\delta u}{\delta x} \quad (1.13)$$

## 4.2 Résolution des équations de Fick

A partir des lois de Fick, il est possible de connaître la variation de la concentration en impuretés en fonction du temps et de l'espace, aussi appelé profil de concentration ou de dopage. Pour trouver une solution unique, il faut établir une condition initiale et deux conditions aux limites. Dans la plupart des cas, il faut faire appel à une résolution numérique.

Il existe cependant quelques cas dont la résolution de ces équations reste simple [18].

### 4.2.1 Diffusion à partir d'une source infinie

La source en impuretés étant infinie, la concentration en impuretés à la surface du substrat est donc constante. Elle sera égale à la solubilité limite de l'impureté à la température de travail, dans le silicium. **Ce type de diffusion est appelé prédépôt.**

Afin de connaître le profil de diffusion, il est nécessaire de résoudre la deuxième équation de Fick. Les conditions aux limites sont :

- La concentration en surface ( $C_s$ ) est constante, ce qui signifie que l'on néglige le régime transitoire où  $C_s$  passe de 0 à sa valeur d'équilibre, soit :

$$C(0, t) = C_s \quad (1.14)$$

- La concentration à grande distance est nulle pendant toute la diffusion soit :

$$C(\infty, t) = 0 \quad (1.15)$$

La condition initiale est :

- La concentration en tout point du matériau est nulle à l'instant initial :

$$C(x, 0) = 0 \quad (1.16)$$

La résolution de la deuxième loi de Fick à partir de ces conditions (équations 1.14 à 1.16) donne un profil de concentration qui suit alors la fonction erreur complémentaire :

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1.17)$$

Le terme  $2\sqrt{Dt}$ , homogène à une distance, est appelé profondeur de diffusion de l'impureté. Elle contient environ 90% de la dose totale ayant diffusé dans le substrat.

#### 4.2.2 Diffusion à partir d'une source constante

Dans ce cas, une couche mince d'impuretés diffusantes est déjà présente dans le substrat à l'instant initial. Puis, ces impuretés diffusent dans le substrat. **Cette étape est appelée redistribution.**

La quantité totale d'impuretés  $Q$  est constante et peut s'écrire :

$$Q = \int_0^\infty C(x) dx \quad (1.18)$$

La quantité  $Q$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) peut correspondre à la quantité que l'on aurait déposée par prédépôt pendant un temps  $t_p$ . La concentration initiale en dopant prendra donc la forme :

$$C(x) = C_s \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt_p}} \right) \quad (1.19)$$

L'intégrale 1.18 permet donc de déduire la quantité  $Q$  de dopants introduite :

$$Q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_s \sqrt{Dt_p} \quad (1.20)$$

Nous pouvons maintenant calculer le profil de dopage obtenu durant la redistribution, en résolvant la deuxième loi de Fick.

La condition initiale est :

- A  $t=0$ , le profil de concentration correspond à celui obtenu pendant le prédépôt :

$$C(x, 0) = \operatorname{erfc} \left( -\frac{x}{2\sqrt{Dt_p}} \right) \quad (1.21)$$

Et les conditions aux limites sont :

- La concentration à grande distance est nulle pendant toute la diffusion, soit :

$$C(\infty, t) = 0 \quad (1.22)$$

- Le gradient de concentration est nul en surface :

$$\left| \frac{\delta C}{\delta x} \right|_{(0,t)} = 0 \quad (1.23)$$

D'après ces conditions, il est possible de déduire le profil de concentration, qui varie suivant une gaussienne à l'intérieur du substrat :

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.24)$$

Le prédépôt et la redistribution sont les deux étapes clés de la diffusion. En contrôlant le couple temps/température, il est possible de contrôler le profil de dopage. Ainsi, si l'on travaille à une **température donnée** :

- Pendant le prédépôt, faire varier le temps va faire varier la profondeur de diffusion, la concentration en surface restant constante, égale à la solubilité limite  $C_s$  (fig. 1.6)

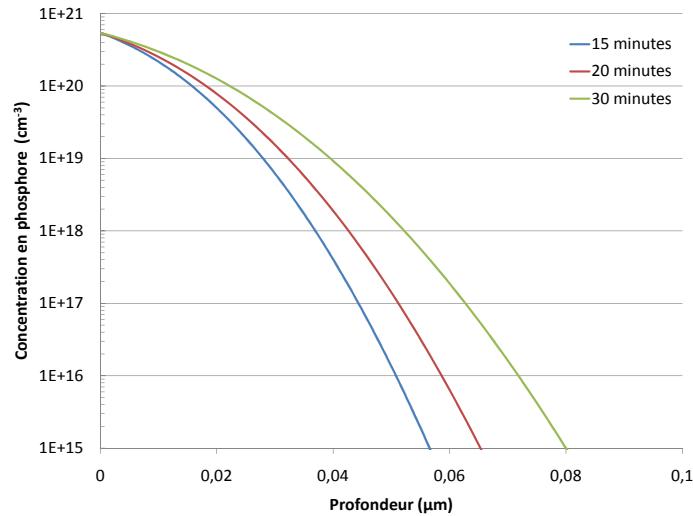


FIG. 1.6 – Profils de concentration du phosphore simulés après un prédépôt de 15, 20 ou 30 minutes à 900°C.

- Pendant la redistribution, faire varier le temps va faire varier la profondeur de diffusion et la concentration en surface. La redistribution permet donc d'ajuster le profil, comme le montre la figure 1.7.

Par contre, si la température de diffusion varie, pour des **temps fixés** de prédépôt et de redistribution, la concentration en surface ainsi que la profondeur de pénétration varieront, que ce soit pendant le prédépôt, ou pendant la redistribution.

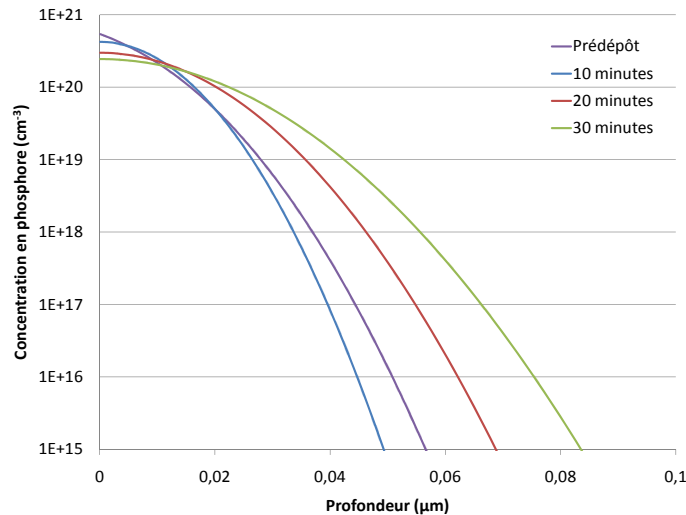


FIG. 1.7 – Profils de concentration du phosphore simulé après un prédépôt de 15 minutes à 900°C suivi d'une redistribution à 900°C pendant 10, 20 ou 30 minutes.

### 4.3 Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique

Les phénomènes de diffusion des impuretés peuvent être appréhendés en observant le comportement de celles-ci à l'échelle microscopique. Selon la nature de l'impureté, il existe différents mécanismes de diffusion. Dans tous les cas, l'impureté va effectuer une série de sauts d'un site à l'autre.

#### 4.3.1 Mécanisme interstitiel

Dans ce cas, l'impureté saute de proche en proche, de site interstitiel en site interstitiel (figure 1.8). L'impureté parcourt alors des distances importantes, ce qui se traduit par des coefficients de diffusion très élevés.

Notons dans ce cas que des interactions peuvent apparaître entre les espèces diffusantes et d'autres impuretés. Ces interactions entraînent la formation de complexes, qui vont ralentir la diffusion de l'interstitiel et donc diminuer le coefficient de diffusion.

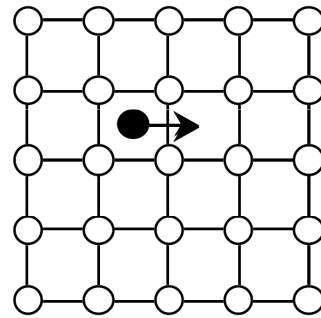


FIG. 1.8 – Mécanismes de diffusion interstitielle [19]

#### 4.3.2 Mécanisme substitutionnel

Dans ce cas, les impuretés occupent des sites du réseau cristallin (figure 1.9). La diffusion par substitution est donc seulement possible s'il existe des défauts dans le réseau du cristal, lacunes ou auto-interstitiels.

La diffusion via des lacunes s'effectue lorsqu'une lacune arrive au voisinage de l'impureté, cette dernière peut prendre alors la place de la lacune (figure 1.9-a).

C'est grâce à un surnombre d'atomes dans le réseau cristallin que l'impureté va diffuser via des auto-interstitiels. La figure 1.9-b décrit le déplacement de l'impureté à travers les auto-interstitiels :

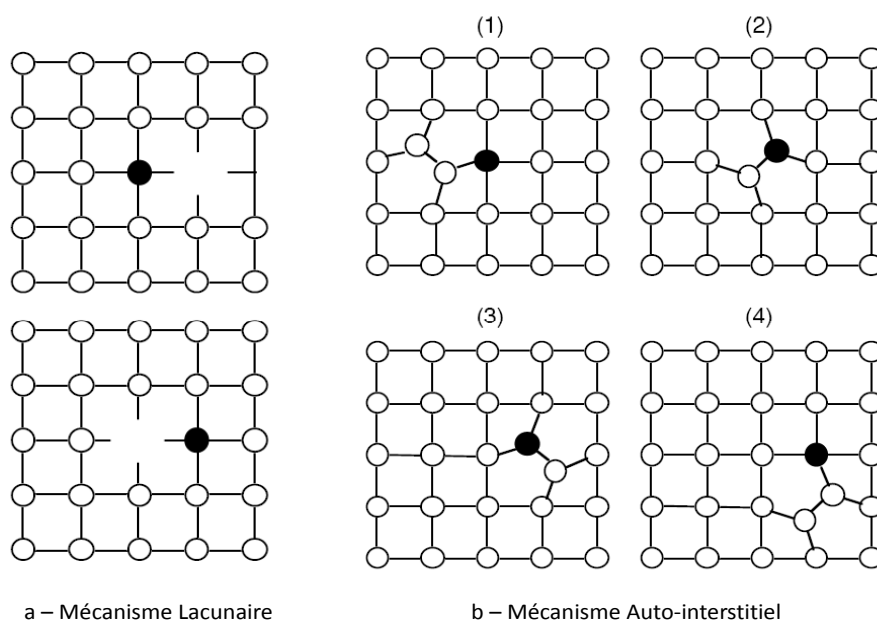


FIG. 1.9 – Mécanismes de diffusion substitutionnelle [19].

1. Deux atomes du réseau se partagent le même site. L'impureté se trouve alors au voisinage de ces atomes.
2. L'impureté prend alors la place d'un des deux atomes et se retrouve alors en site interstitiel.
3. L'impureté diffuse dans le réseau tout en restant liée.
4. L'impureté se retrouve de nouveau sur un site du réseau.

#### 4.3.3 Coefficient de diffusion

Ces différents mécanismes peuvent expliquer les changements du coefficient de diffusion selon la nature de l'impureté. Il peut donc y avoir des variations de plusieurs ordres de grandeurs du coefficient de diffusion (figure 1.10).

En effet, selon le mécanisme de diffusion, les conditions de diffusion de l'atome vont être plus ou moins simples. En effet, dans le cas d'une impureté interstitielle, la probabilité que l'impureté trouve un site vacant à son voisinage est égale à un. Par contre, dans le cas d'une impureté substitutionnelle, il faut, d'une part qu'un défaut ponctuel soit présent au voisinage de l'impureté et d'autre part, que le défaut échange son site avec l'impureté. Ceci rend le mécanisme par substitution plus complexe et donc plus lent, d'où des valeurs du coefficient de diffusion plus faibles. De plus, les énergies d'activation varient selon le nombre de liaisons à rompre. Enfin, la diffusion d'une impureté diffère selon le matériau dans lequel elle se produit, la figure 1.10 décrit ainsi les coefficients de diffusion des impuretés dans le silicium.

Enfin, le tableau 1.1 donne les équations permettant de déterminer le coefficient de diffusion de différents dopants dans le silicium, en fonction de la température.

Dans la réalité, le déplacement des espèces n'est pas totalement aléatoire (interactions entre les sauts, entre les impuretés). Il faut alors introduire des facteurs correctifs, et de nombreux écarts à la théorie de la diffusion vont apparaître.

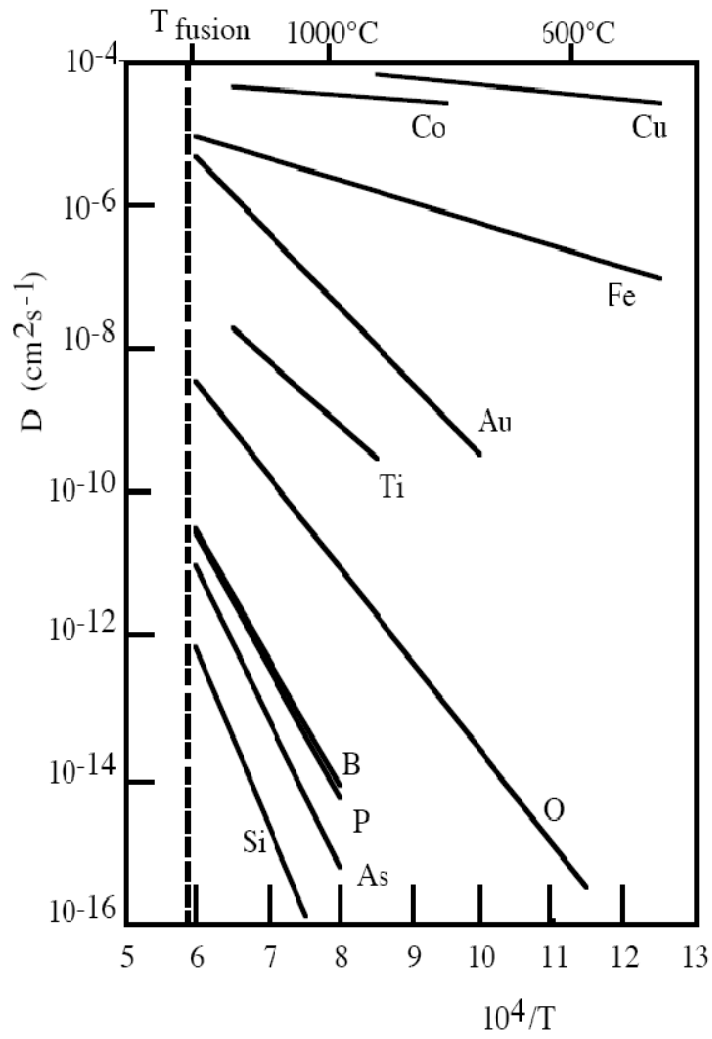


FIG. 1.10 – Variation du coefficient de diffusion intrinsèque du silicium en fonction de la température pour différentes impuretés [20].



Dopant	Coefficient de diffusion
Bore	$D = 7,87 \exp\left(-\frac{3,75eV}{kT}\right) \quad (1.25)$
Aluminium	$D = 4,73 \exp\left(-\frac{3,35eV}{kT}\right) \quad (1.26)$
Phosphore	$D = 2,53 \exp\left(-\frac{3,61eV}{kT}\right) \quad (1.27)$
Arsenic	$D = 68,6 \exp\left(-\frac{4,23eV}{kT}\right) \quad (1.28)$

TAB. 1.1 – Coefficients de diffusion intrinsèques pour différents dopants du silicium [21]

## 5 Ecart à la théorie de la diffusion dans le silicium

En considérant par exemple un profil de dopage après un prédépôt sous atmosphère neutre, le profil de diffusion expérimental est parfois éloigné de la théorie. Cet écart varie selon le type de dopant, la température, la concentration en dopant... Ces variations montrent que la modélisation de la diffusion peut s'avérer compliquée. Cependant, certains facteurs, qu'ils soient physiques ou technologiques, peuvent permettre d'expliquer ces variations. Nous en verrons ici quelques uns. On pourra se référer au travail de Boucard pour plus d'informations [21].

### 5.1 Paramètres Physiques

#### 5.1.1 Champ électrique induit

Lors de l'introduction de dopants dans le silicium, les atomes dopants sont ionisés. Il faut donc considérer le déplacement simultané de donneurs (ou accepteurs) ionisés et d'électrons (ou de trous) lors de la diffusion thermique. Les deux espèces chargées n'ont pas la même mobilité. Pour rétablir l'équilibre, un champ interne est créé, permettant le déplacement des espèces les plus lentes et ralentissant celui des espèces les plus rapides. Le flux d'impuretés est donc modifié et apparaît sous la forme [22] :

$$J = -D \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{c}\right)^2}} \right] \frac{\delta C}{\delta x} = -D_{eff} \frac{\delta C}{\delta x} \quad (1.29)$$

Où  $n_i$  ( $cm^{-3}$ ) est la concentration intrinsèque à la température de diffusion et  $c$  ( $cm^{-3}$ ) la concentration en impuretés ionisées.

On appelle  $h$ , facteur d'accélération dû au champ électrique :

$$h = 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{c}\right)^2}} \quad (1.30)$$

$D_{eff}$  ( $cm^2s^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion effectif. Il prend en compte l'effet dû au champ électrique interne. Ce coefficient effectif varie en fonction de la concentration en ions, et donc en fonction de la concentration en impuretés dopantes.

En supposant que l'on se trouve à une température donnée, pour une concentration intrinsèque  $n_i$  :

- Si la concentration en impuretés est faible ( $c \ll n_i$ ), alors  $D_{eff} = D$ . Il n'y a pas d'effet du champ électrique interne.
- Si la concentration en impuretés est forte ( $c \gg n_i$ ), alors  $D_{eff} = 2D$ . Au maximum, l'effet du champ électrique interne peut conduire à une valeur du coefficient de diffusion deux fois plus grande et donc à une accélération de la diffusion dans le volume.

L'effet du champ induit réduit le gradient de concentration en surface car le champ aide au déplacement des ions sur la majeure partie de la région dont la concentration en impuretés est élevée.

Le champ interne peut expliquer certaines augmentations du coefficient de diffusion et donc de la longueur de diffusion. Ainsi, dans le cas du bore, le profil est proche du profil erreur complémentaire pour une température de 850°C. Par contre, il se modifie à mesure que la température augmente (figure 1.11). En effet, le champ interne a dans ce cas un effet et le coefficient de diffusion devient dépendant de la concentration intrinsèque, qui, elle-même dépend de la température.

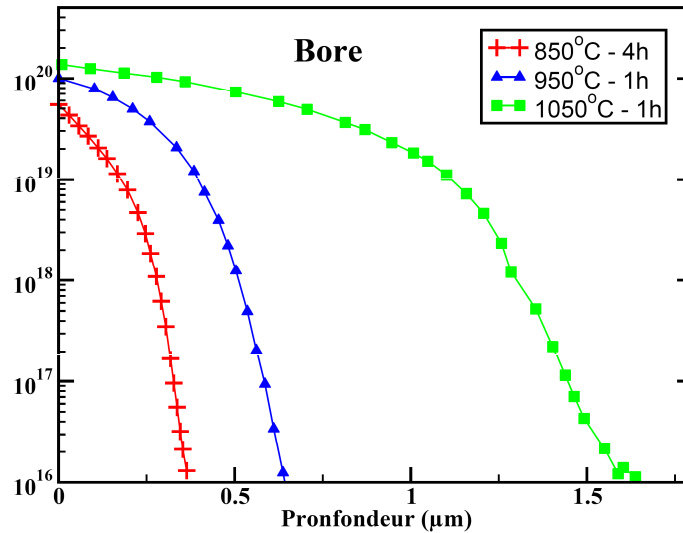


FIG. 1.11 – Profils de concentration du bore pour différentes températures et différents temps de prédépôt [21].

### 5.1.2 Diffusion par couplage

Nous avons vu plus haut, les mécanismes basiques de la diffusion : par lacunes, par interstitiels... La réalité fait entrer en jeu d'autres mécanismes atomiques, tels que la diffusion par couplage.

Cette dernière permet d'expliquer des variations dans les profils de diffusion du phosphore (figure 1.12). Cette théorie est aussi valable pour les autres dopants, mais elle est moins apparente car le couplage des impuretés avec les défauts y est moins marqué.

Les atomes de phosphore ne diffusent pas seuls mais en s'associant pour former des complexes Phosphore-Interstitials (P-I) ou Phosphore-Lacune (P-V). D'abord supposée comme une diffusion par paires P-V [24, 25] il a ensuite été montré que la diffusion s'effectue préférentiellement via des paires P-I [26].

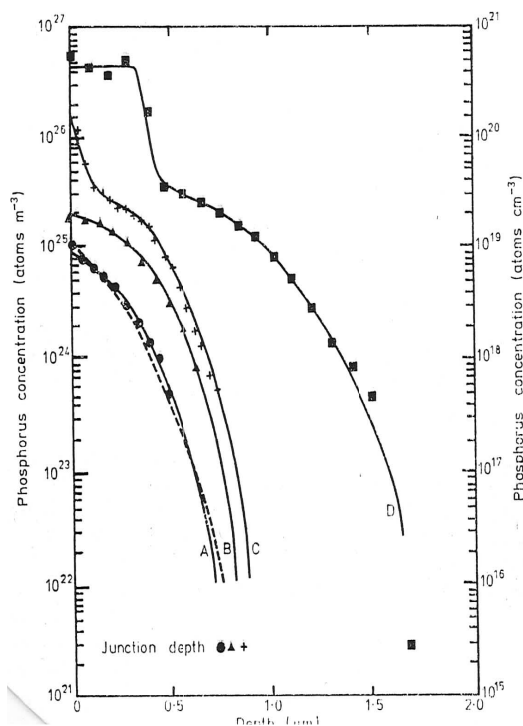


FIG. 1.12 – Profils de concentration des phosphores actifs électriquement dont la diffusion est effectuée à 1000°C [23].

Ainsi, lorsqu'il y a un gradient d'impuretés, on se retrouve forcément avec un gradient de paires P-I et donc une diffusion de ces paires vers l'intérieur du substrat. Afin de rétablir l'équilibre, certaines de ces paires vont se dissocier : des atomes de phosphore, ainsi que des auto-interstitiels, sont alors libérés.

Dans les cas où la concentration en phosphore est élevée, il y a alors une sursaturation des auto-interstitiels libérés, qui doivent ensuite s'annihiler. Or, dans le silicium monocristallin, il existe peu de sites d'annihilation pour les auto-interstitiels : ces derniers vont donc diffuser sur une longue portée. La surface étant un puits de recombinaisons, une majorité d'auto-interstitiels va diffuser vers cette dernière et se lier avec des atomes de phosphore durant cette diffusion.

Il y a alors apparition d'un flux négatif d'impuretés qui se traduit sur le profil de la diffusion par une inflexion lorsque la concentration en surface dépasse  $1.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$  (figure 1.12, profil C).

### 5.1.3 Concentration en dopant très élevée - solubilité limite

La diffusion par couplage ne permet pas d'expliquer l'apparition d'un plateau aux très fortes concentrations (au delà de  $2 - 3.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ ) sur les profils de dopants actifs électriquement (figure 1.12, profil D). A de telles concentrations, la solubilité limite  $C_s$  est atteinte. Les dopants ne sont alors plus actifs électriquement : ils forment des précipités qui ne participent plus à la conduction [27].

Dans le cas de l'arsenic et du phosphore, Solmi *et al.* remarquent que la concentration en charges, soit le nombre d'atomes de phosphore actifs électriquement, diffère de la solubilité limite (figure 1.13) [28]. Ainsi, dans le cas du phosphore, aux très fortes concentrations, les atomes sont présents sous trois formes :

- les phosphores ionisés, qui sont électriquement actifs, dont la concentration maximale est définie par :

$$N_e = 9,2 \cdot 10^{21} \exp\left(\frac{-0,33eV}{kT}\right) \quad (1.31)$$

- les précipités monocliniques ou orthorhombique [29], qui sont électriquement inactifs, dont la concentration correspond à la solubilité limite  $C_s$  et est définie par :

$$C_s = 2,5 \cdot 10^{23} \exp\left(\frac{-0,62eV}{kT}\right) \quad (1.32)$$

- les phosphores mobiles mais inactifs électriquement, dont la concentration est comprise entre  $C_s$  et  $N_e$ . La nature chimique de ces atomes est sujette à discussion : position interstitielle, percolation [24, 25], agrégats [27, 28, 30].

Au regard des équations 1.31 et 1.32, la concentration maximale, et donc la position du plateau, ne dépend que de la température, ce qui a été confirmé par l'expérience [28].

Dans le cas du bore, il n'existe pas de différence entre la solubilité limite  $C_s$  et la concentration maximale en charges  $N_e$  [28]. Le tableau 1.2 résume les valeurs de solubilités limites et de concentrations maximales en charges, s'il y a lieu.

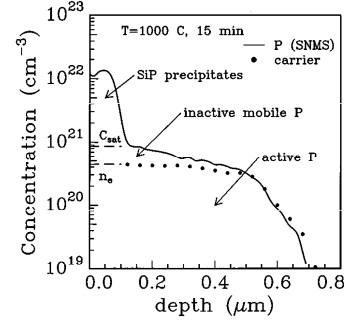


FIG. 1.13 – Profil des atomes de phosphore actifs et inactifs électriquement [28].

Dopant	Concentration en charges	Solubilité limite
Bore	$C_S = N_e$	$9,2 \cdot 10^{23} \exp\left(\frac{-0,73eV}{kT}\right) \quad (1.33)$
Phosphore	$9,2 \cdot 10^{21} \exp\left(\frac{-0,33eV}{kT}\right) \quad (1.34)$	$2,5 \cdot 10^{23} \exp\left(\frac{-0,62eV}{kT}\right) \quad (1.35)$
Arsenic	$2,2 \cdot 10^{22} \exp\left(\frac{-0,47eV}{kT}\right) \quad (1.36)$	$1,3 \cdot 10^{23} \exp\left(\frac{-0,42eV}{kT}\right) \quad (1.37)$

TAB. 1.2 – Concentration en charges et solubilité limite du bore, du phosphore et de l'arsenic dans le silicium en fonction de la température [27]

## 5.2 Paramètres Technologiques

Les paramètres physiques n'expliquent pas à eux seuls les variations obtenues entre les profils théoriques issus des équations de Fick et les profils

expérimentaux. La technologie utilisée pour la diffusion est également une cause de modification des profils de concentration.

### 5.2.1 Diffusion Latérale

Dans la résolution des équations de Fick, nous avons considéré que la diffusion n'avait lieu que dans une seule direction, soit dans la profondeur. Il se produit néanmoins une diffusion latérale. Dans le cas de l'utilisation de masque barrière à la diffusion, c'est un paramètre dont il faut tenir compte [18].

### 5.2.2 Influence de l'oxydation - OED

Il a été remarqué, que ce soit dans le cas d'une diffusion bore ou phosphore, qu'un recuit sous ambiance d'oxygène améliore fortement la diffusion. Ce phénomène est appelé Diffusion Améliorée par l'Oxydation (ang. Oxidation Enhanced Diffusion - OED). Le degré d'accélération dépend [19] :

- de l'impureté dopante (B>P>As),
- de la durée de diffusion,
- de l'orientation cristalline ((100)>(111)),
- de l'atmosphère (humide>sèche),
- de l'addition de composés chlorés (diminue l'OED).

Il a été montré qu'un recuit oxydant entraîne l'injection d'auto-interstitiels dans le silicium et favorise ainsi la diffusion des éléments utilisant majoritairement les auto-interstitiels (bore, phosphore, arsenic) [31]. L'utilisation de l'OED prouve donc que le mécanisme atomique de la diffusion du phosphore et du bore se fait par le biais des auto-interstitiels.

### 5.2.3 Redistribution en ambiance oxydante

Les mécanismes de diffusion des impuretés sont modifiés par la redistribution en ambiance oxydante. Deux facteurs ont une influence sur la redistribution [18, 32] :

**Le coefficient de ségrégation  $m$  :** Ce coefficient est défini par le rapport des concentrations en impureté à l'équilibre dans les deux phases (silicium et oxyde), après redistribution :

$$m = \frac{\text{Concentration à l'équilibre de l'impureté dans le silicium}}{\text{Concentration à l'équilibre de l'impureté dans l'oxyde}} \quad (1.38)$$

Le coefficient de ségrégation varie selon l'impureté (tableau 1.3).

Bore	0,1 – 0,3
Phosphore	10

TAB. 1.3 – Coefficients de ségrégation d'impuretés à l'interface  $SiO_2/Si$  [32].

**Les coefficients de diffusion de l'impureté dans l'oxyde et dans le silicium :** Selon les valeurs des coefficients de diffusion dans le silicium et dans l'oxyde, les particules vont diffuser plus ou moins rapidement dans l'un ou dans l'autre. Ainsi, l'impureté pourra s'échapper à travers l'oxyde, si le coefficient de diffusion est élevé dans l'oxyde.

A partir de ces deux facteurs, il est possible de déduire la distribution de l'impureté dans l'oxyde et dans le silicium pour quatre cas différents (figure 1.14). On considère ici que la concentration en impureté dans le substrat est constante et égale à  $C_B$ .

Dans les deux premiers cas (a et b), le coefficient de ségrégation est inférieur à 1. Ceci signifie que l'impureté va donc avoir tendance à diffuser davantage dans l'oxyde que dans le silicium : il y a donc déplétion de l'impureté. Dans le cas où le coefficient de diffusion dans l'oxyde est faible, l'impureté a tendance à rester dans l'oxyde (cas a, bore). Par contre s'il est élevé, l'impureté s'échappe de l'oxyde (cas b, bore sous  $H_2$ ). Dans ce cas, la déplétion de l'impureté est encore plus importante.

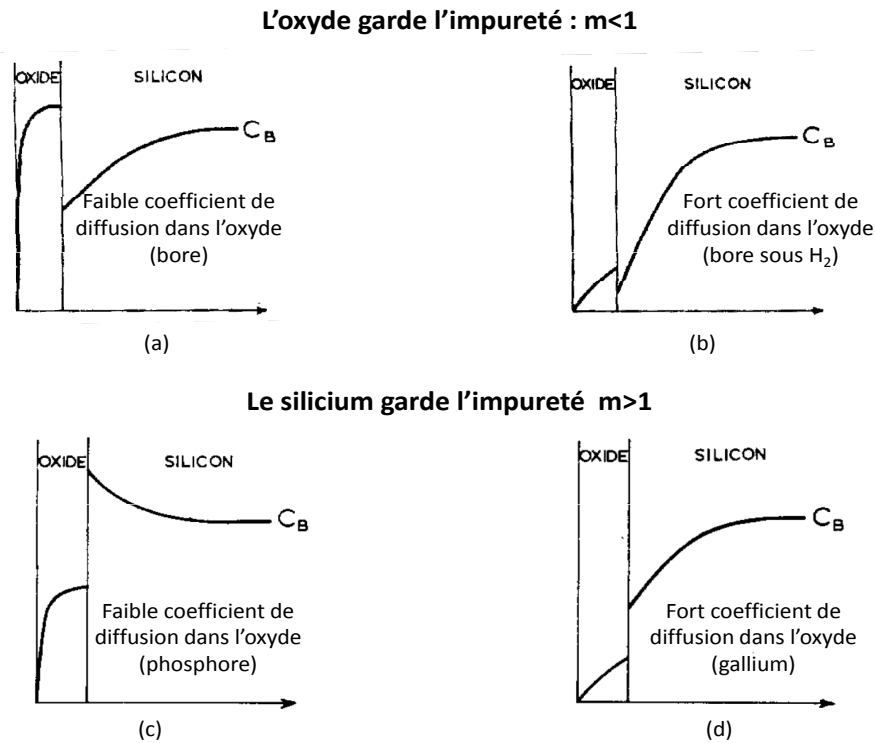


FIG. 1.14 – Redistribition des impuretés dans le silicium due à l'oxydation thermique pour quatre cas différents [32]

Dans les deux autres cas (c et d), le coefficient de ségrégation est supérieur à 1. L'impureté a tendance à rester dans le silicium plutôt que dans l'oxyde. Si le coefficient de diffusion est faible dans l'oxyde, on observe un amoncellement d'impureté à l'interface oxyde/silicium (cas c, phosphore). S'il est élevé, l'impureté va avoir tendance à fuir de l'oxyde vers l'extérieur (cas d, gallium), il y a aussi déplétion de l'impureté.

La concentration dans le substrat est considérée comme constante, égale à  $C_B$ . Si celle-ci varie, dans le cas d'un profil de diffusion par exemple, le profil de diffusion normalement gaussien après une redistribution est modifié. On observe dans les premiers microns l'effet de la

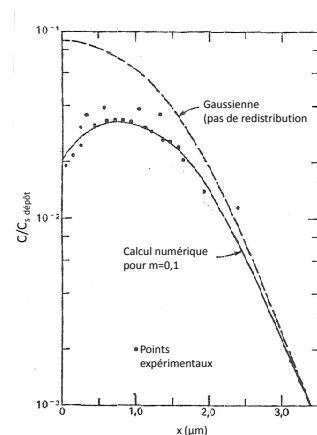


FIG. 1.15 – Redistribition d'une couche de bore sous ambiance oxygénée [22].

déplétion due à la présence d'un oxyde (figure 1.15).

La résolution des équations de Fick nous a donc permis d'établir les deux cas de diffusion les plus basiques ; le prédépôt et la redistribution. Une fois les mécanismes de diffusion et la signification du coefficient de diffusion définis, nous avons également pu mettre en avant les écarts à la théorie de la diffusion les plus courants. Enfin, les techniques de dopage ont été rapidement décrites.

## 6 Conclusion

Ce chapitre a donc permis de donner au lecteur les notions de base permettant la compréhension du sujet de thèse. Nous avons mis en évidence le principe de fonctionnement ainsi que les pertes théoriques et technologiques de la cellule photovoltaïque. La description du procédé de fabrication industrielle d'une cellule solaire a permis d'introduire les deux étapes qui nécessitent une diffusion thermique : la formation de l'émetteur et du BSF, fortement dopés  $n^+$  et  $p^+$  respectivement. L'étude de la théorie de la diffusion et de ses limites donne au lecteur les notions de base qui seront utilisées dans les chapitres expérimentaux.

La formation des zones fortement dopées nécessite néanmoins d'autres connaissances plus spécifiques qui seront abordées lors du chapitre suivant. Nous pourrions ensuite nous consacrer aux résultats expérimentaux.

## Chapitre 2

# Problématiques des zones fortement dopées de la cellule photovoltaïque

Dans le chapitre précédent, les notions basiques en ce qui concerne la physique des cellules solaires et la diffusion thermique ont été établies.

Dans le chapitre qui va suivre, nous allons nous focaliser sur les aspects physiques entrant en jeu lorsqu'on travaille sur les zones fortement dopées des cellules. Le fort dopage induit en effet des pertes technologiques non négligeables. Nous définirons les paramètres permettant l'évaluation de ces pertes.

Dans le cadre de la thèse, nous avons réalisé des cellules en laboratoire, mais également par des procédés industriels, en collaboration avec Photowatt Technologies. La problématique des zones fortement dopées est différente selon le type de cellule. Nous allons mettre en valeur les différents enjeux imputant aux zones de fort dopage, dans le cas d'une cellule fabriquée en laboratoire ou en industrie.

### 1 Enjeux imposés par la zone fortement dopée $n^+$ en face avant de la cellule

Le dopage de la zone fortement dopée  $n^+$  permet la formation de l'émetteur, dans le cas d'une cellule solaire de type P. C'est une étape clé dans la réalisation de la cellule. Son rôle principal est la formation de la jonction PN, permettant de séparer puis de collecter les porteurs. Cependant, la formation cette zone fortement dopée par diffusion induit des limitations sur les performances de l'émetteur et par conséquent de la cellule solaire.

L'émetteur est une zone où les recombinaisons Auger sont maximales. La durée de vie Auger est inversement proportionnelle au carré du dopage [13] et devient prépondérante pour des dopages supérieurs à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , typiquement atteints dans le cas de l'émetteur. La durée de vie des charges minoritaires est alors réduite à  $4 \cdot 10^{-9}$  secondes (dans le cas d'une concentration en surface de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , en prenant également en compte les effets de la courbure de bandes liée aux forts dopages) [33].

Au delà des recombinaisons Auger dues aux forts dopages, nous avons mentionné dans le chapitre 1 (paragraphe 5.2) la particularité du profil obtenu suite à un dopage phosphore : lorsque la concentration en surface dépasse la solubilité limite, les atomes de phosphore en excès sont incorporés sous forme de précipités. Dans cette zone, la durée de vie est significativement réduite. Ostoja *et al.* ont démontré que l'interface entre la matrice de silicium et les précipités de phosphore crée des niveaux de recombinaisons dans la bande interdite [34]. Les recombinaisons induites par ces défauts, de type SRH, affectent la durée de vie des porteurs minoritaires. Ostoja *et al.* évaluent la durée de vie dans cette zone à  $2 \cdot 10^{-11}$  secondes, pour un émetteur ayant une



concentration en surface de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Les précipités font donc perdre deux décades à la durée de vie (comparée à la durée de vie Auger). C'est pourquoi la zone contenant les précipités est souvent appelée zone morte (ang. dead layer), du fait de sa grande sensibilité aux recombinaisons.

La probabilité de collection<sup>1</sup> est alors réduite aux faibles longueurs d'onde. De plus, le courant de saturation de l'émetteur est également atteint par les recombinaisons. Or, ces deux facteurs influent respectivement sur le courant de court circuit et sur la tension de circuit ouvert.

Au premier abord, la diminution du dopage de l'émetteur semble donc une solution pour limiter les pertes par recombinaisons. Cependant, un faible dopage entraîne une augmentation des pertes résistives. En effet, une baisse de la conductivité latérale de l'émetteur, ainsi qu'une hausse de la résistance de contact entre les métallisations de la face avant et l'émetteur, affectent la résistance de série, et par conséquent le facteur de forme.

Le dopage de l'émetteur a donc des effets opposés sur les grandeurs caractéristiques de la cellule solaire. Son profil doit être optimisé afin diminuer la résistance série tout en minimisant les recombinaisons.

Nous proposons ici de définir l'outil majeur permettant l'évaluation des recombinaisons dans l'émetteur, le courant de saturation de l'émetteur. Une attention toute particulière est portée à la compréhension de la signification physique de ce paramètre. Ensuite, les aspects géométriques imposés par la minimisation des pertes résistives sont abordés. A partir de ces deux aspects, nous pourrions conclure sur le type d'émetteur pouvant convenir pour une cellule photovoltaïque.

## 1.1 Le courant de saturation, une image des recombinaisons

Il est généralement admis que les recombinaisons dans l'émetteur sont liées au courant de saturation de l'émetteur. L'évaluation de ce courant est donc une voie sûre, qui nous permettra de connaître la « capacité recombinoire » de l'émetteur. A ce stade, il est intéressant de se poser la question de la signification physique du courant de l'émetteur. En quoi ce dernier est-il une image des recombinaisons ? Nous verrons, en revenant sur les principes de fonctionnement d'une diode sous obscurité, quelle est sa signification physique, et en quoi il dépend des recombinaisons. Une résolution analytique nous mènera à sa quantification. Nous accéderons ainsi à une explication des résultats expérimentaux observés dans la littérature.

### 1.1.1 Évaluation des courants en présence

A l'équilibre thermique, quand la diode n'est pas polarisée, deux courants sont en présence : le courant de diffusion et le courant de conduction. Ces deux courants se compensent parfaitement. Considérons la zone n+ de la jonction (figure 2.1). Le courant de diffusion correspond au courant de trous allant de la zone P vers la zone N. Les trous (minoritaires) arrivant dans la zone N se recombinent avec les électrons (majoritaires). Le courant de diffusion peut donc être vu comme un courant de recombinaison  $J_{h,rec}$ <sup>2</sup>. Le courant de conduction correspond au courant de trous allant de la zone N vers la zone P, dû à la génération thermique de porteurs, dans la zone N, qui sont ensuite happés par le champ de la zone de charge d'espace. Ce courant correspond donc à un courant de génération  $J_{h,gen}$ . Deux courants, qui se compensent, sont donc en présence lorsque la jonction n'est pas polarisée :

$$J_{h,rec}(V = 0) - J_{h,gen}(V = 0) = 0 \quad (2.1)$$

<sup>1</sup>La probabilité de collection définie comme la probabilité qu'une charge minoritaire photogénérée contribue au courant de court circuit [12].

<sup>2</sup>Nous travaillons ici avec des densités de courant (en  $A.cm^{-2}$ ), afin de s'affranchir de la surface. L'utilisation du terme courant pour qualifier une **densité** de courant est donc une simplification de langage de notre part.

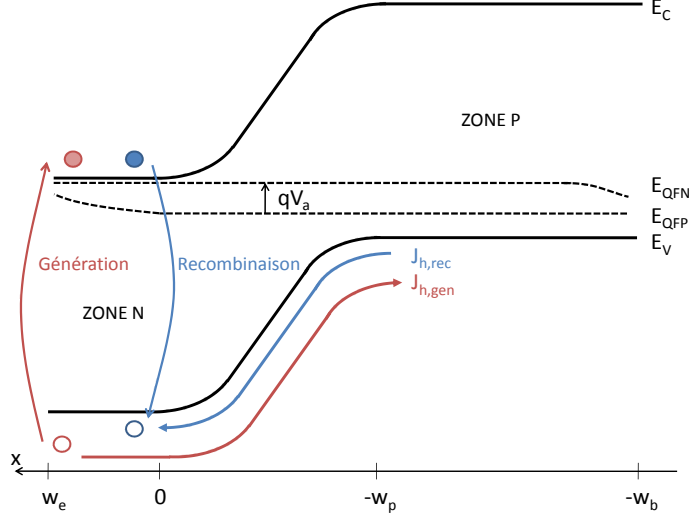


FIG. 2.1 – Diagramme de bande d'une diode avec une polarisation  $V_a$ . Les courants de trous (de recombinaison et de génération) sont représentés.

Lorsque la jonction est polarisée en direct, l'équilibre thermique est perturbé, et la barrière de la jonction diminue, ce qui entraîne une augmentation du courant de recombinaison suivant le fonction de Boltzmann  $\exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right)$ . Le courant de recombinaison dans l'émetteur est modifié et devient :

$$J_{h,rec}(V_a) = J_{h,rec}(V = 0) \exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) \quad (2.2)$$

$k$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Par contre, le courant de génération n'est pas modifié par la polarisation, car il ne dépend que du dopage et de la température. :

$$J_{h,gen}(V_a) = J_{h,gen}(V = 0) \quad (2.3)$$

De même, pour les électrons dans la zone P, on peut établir les équations suivantes :

$$J_{e,rec}(V = 0) - J_{e,gen}(V = 0) = 0 \quad (2.4)$$

$$J_{e,rec}(V_a) = J_{e,rec}(V = 0) \exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) \quad (2.5)$$

$$J_{e,gen}(V_a) = J_{e,gen}(V = 0) \quad (2.6)$$

Les courants de trous et d'électrons s'écrivent donc :

$$J_e(V_a) = J_{e,rec}(V_a) - J_{e,gen}(V_a) \quad (2.7)$$

et

$$J_h(V_a) = J_{h,rec}(V_a) - J_{h,gen}(V_a) \quad (2.8)$$

Connaissant maintenant les courants en présence, le courant total va correspondre à la somme des courants de trous et d'électrons, obtenus par génération ou recombinaison :

$$J_{total}(V_a) = J_e(V_a) + J_h(V_a) \quad (2.9)$$

A partir des équations (2.2) à (2.9), on obtient donc :

$$J(V_a) = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.10)$$

avec  $J_0 = J_{e,gen}(V=0) + J_{h,gen}(V=0)$ , appelé courant de saturation. Apparaît ici le courant de saturation de l'émetteur, correspondant au courant de trous dans l'émetteur,  $J_{h,gen}(V=0)$

L'équation 2.10 est couramment appelée équation de Shockley [35]. Elle décrit le comportement d'une diode sous une polarisation  $V_a$ . Elle dépend du courant  $J_0$  et de la fonction de Boltzmann.

### 1.1.2 Signification physique du courant de saturation de l'émetteur

Il est généralement admis que le courant de saturation de l'émetteur est dépendant des recombinaisons dans l'émetteur. Nous allons expliquer ici en quoi c'est le cas.

A l'équilibre, dans l'émetteur, les courants de génération et de recombinaison sont égaux (équation 2.1). De plus, la quantité de minoritaires reste fixe. Si l'émetteur est très recombinant, le courant de recombinaison  $J_{h,rec}(V=0)$  va augmenter afin de compenser les recombinaisons, en injectant des trous. Pour respecter l'équilibre, le courant de génération, dit courant de saturation, augmentera alors lui aussi.

Pour un matériau donné, à un dopage donné, ce courant de génération reste constant pour toute polarisation (équation 2.3). Il caractérise donc la qualité du matériau, puisqu'il augmente avec les recombinaisons. Nous verrons qu'il existe des méthodes pour l'extraire.

Une augmentation de la durée de vie ainsi qu'une variation du dopage dans l'émetteur entraîneront donc une diminution du courant de saturation. Il est possible d'appréhender les recombinaisons à partir de la notion de déséquilibre entre majoritaires et minoritaires. La probabilité de recombinaison sera d'autant plus grande que les trous et les électrons sont présents à part égales<sup>3</sup>. Un faible dopage donnera donc naissance à plus de recombinaisons, et par conséquent à un courant de saturation de l'émetteur plus élevé.

Par le même raisonnement, le courant de saturation de la base est l'image des recombinaisons dans cette dernière.

Afin de quantifier le courant de saturation, il faut donc travailler sur les équations de transports dans la diode. Nous allons à présent détailler les calculs dans le cas d'une structure unidimensionnelle.

### 1.1.3 Quantification du courant de saturation

Lors de l'application d'une tension extérieure  $V_a$ , les conditions d'équilibre ne sont plus respectées, puisque des charges sont injectées. Le comportement des charges minoritaires dans l'émetteur, sous faible niveau d'injection, se traduit par 3 équations :

- L'équation de courant de trous, comprenant deux composantes, l'une de diffusion, l'autre de conduction :

$$J_p = q\mu_p p E - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.11)$$

---

<sup>3</sup>Ceci est une première approximation, ne prenant pas en compte la différence de section de capture entre les trous et les électrons.

$\mu_p$  étant la mobilité des trous (en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ),  $p$  la densité de trous (en  $cm^3$ ),  $E$  le champ électrique dans la zone N (en  $V.cm^{-1}$ ),  $D_p$  le coefficient de diffusion des trous (en  $cm^2.s^{-1}$ ).

- L'équation de continuité, qui, à l'état stationnaire, s'écrit :

$$\frac{dJ_p}{dx} = q(G - U) \quad (2.12)$$

$G$  étant le taux de génération et  $U$  le taux de recombinaison.

La détermination du courant de saturation de l'émetteur doit donc passer par la résolution de ces équations. Il est nécessaire pour cela de définir des conditions aux limites, ainsi que d'émettre différentes hypothèses. Dans un premier temps, supposons que le dopage de l'émetteur est uniforme. Il n'y a donc pas de champ présent dans la zone de l'émetteur qui est alors considéré comme quasi neutre. Supposons aussi qu'il n'y a pas de génération (nous sommes sous obscurité).

Les équations deviennent :

- Le courant de trous, avec sa composante de diffusion :

$$J_p = qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.13)$$

- L'équation de continuité, sans le terme de génération :

$$\frac{dJ_p}{dx} = -qU = -q \frac{dp}{\tau_p} \quad (2.14)$$

Avec  $\tau_p$  la durée de vie des trous.

et l'équation 2.14 s'écrit :

$$\frac{d^2p}{dx^2} + \frac{dp}{\tau_p D_p} = 0 \quad (2.15)$$

La solution générale de 2.15 est :

$$dp = p - p_0 = A \cosh\left(\frac{x}{L_p}\right) + B \sinh\left(\frac{x}{L_p}\right) \quad (2.16)$$

où  $p$  est la densité de trous sous une polarisation  $V_a$  alors que  $p_0$  est celle à l'équilibre.  $L_p$  est la longueur de diffusion des trous définie comme  $L_p = \sqrt{\tau_p D_p}$ .  $A$  et  $B$  sont des constantes.

Considérons qu'il n'y a pas de recombinaisons à la surface, soit en  $w_e$ , et que la longueur de diffusion des trous est très inférieure à  $w_e$ . On a donc  $p_n(w_e) = p_{n0}$ .  $p_n$  est la densité de trous dans la région n sous une polarisation  $V_a$ ,  $p_{n0}$ , celle à l'équilibre. L'équation 2.16 devient :

$$p - p_0 = A \exp\left(\frac{x}{L_p}\right) \quad (2.17)$$

En supposant qu'il n'y a donc pas de recombinaisons dans la ZCE, la densité de porteurs au bord de la ZCE, du côté de l'émetteur, est égale à celle du côté de la base :

$$p_p(-w_p) = p_n(0) = p_{n0} \exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) \quad (2.18)$$

Cette équation peut être considérée comme condition aux limites. L'équation 2.17 devient alors :

$$p - p_0 = p_{n0} \exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) \exp\left(\frac{x}{L_p}\right) \quad (2.19)$$

En introduisant l'équation 2.19 dans 2.13, le courant de trous au bord de la ZCE, du côté de l'émetteur est donc :

$$J_p(0) = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \left( \exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) - 1 \right) \quad (2.20)$$

Par la même démonstration, pour les électrons dans la base, on peut écrire :

$$J_n(-w_p) = \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \left( \exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) - 1 \right) \quad (2.21)$$

Le courant total, sous une polarisation  $V_a$  peut donc s'écrire comme la somme des courants émergeant de la ZCE vers les zones quasi-neutres (émetteur et base) :

$$J_{total}(V_a) = J_p(0) + J_n(-w_p) = \left( \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \right) \left( \exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) - 1 \right) \quad (2.22)$$

En comparant l'équation de Shockley (2.10) avec l'équation 2.22, on peut en déduire la quantification du courant de saturation selon :

$$J_0 = q \left( \frac{D_p p_{n0}}{L_p} + \frac{D_n n_{p0}}{L_n} \right) \quad (2.23)$$

Deux termes composent donc le courant de saturation, le premier traduit les recombinaisons dans l'émetteur, alors que le deuxième traduit celles dans la base.

#### 1.1.4 Écarts à la théorie

Plusieurs hypothèses ont été émises pour résoudre les équations de transport des trous dans l'émetteur :

- L'émetteur est uniforme,
- La diode est polarisée sous obscurité, il n'y a donc pas de génération,
- Il n'y a pas de recombinaisons en surface,
- L'épaisseur de l'émetteur est infinie ;  $L_n \gg w_e$ ,
- Il n'y a pas de recombinaisons dans la ZCE.

Aucunes de ces hypothèses ne sont pas valables dans le cas d'un émetteur généralement utilisé pour une cellule solaire

- L'émetteur est fortement dopé. On définit alors la concentration en donneurs effective  $N_{Def}$  comme  $N_{Def} = N_{Def} \frac{n_{i0}^2}{n_{ie}^2}$ , prenant en compte la variation de concentration en donneurs due au fort dopage. Cette variation est traduite par le terme  $n_{ie}^2$ , qui prend en compte la réduction de la bande interdite (anglais : Band Gap Narrowing), conséquence du fort dopage :  $n_{ie}^2 = n_{i0}^2 \exp\left(\frac{q\Delta E_g}{kT}\right)$ . Le terme  $\Delta E_g$  traduit le Band Gap Narrowing,
- L'émetteur est diffusé ; le niveau de dopage est donc fonction de sa position dans l'émetteur. On a donc :  $N_{Def}(x)p_n(x) = n_{ie}^2$ . De plus, la variation du dopage induit l'apparition d'un champ dans l'émetteur qui ne peut plus être considéré comme quasi-neutre. Enfin, considérer que le dopage varie en fonction de la position entraîne une variation du coefficient de diffusion, et donc de la longueur de diffusion et de la durée de vie, en fonction de la position.

- La surface est une zone de recombinaison. Le courant en surface de l'émetteur peut donc s'écrire  $J_p(w_e) = qpS_p$ ,  $S_p$  étant la vitesse de recombinaison en surface,
- La largeur de l'émetteur est finie.

L'introduction de ces hypothèses complique énormément la résolution des équations de transport dans l'émetteur. Différents travaux ont présenté une résolution analytique des équations permettant d'obtenir une approximation du courant de saturation, qui, nous l'avons vu, traduit les recombinaisons dans l'émetteur.

Si l'on considère que l'épaisseur de la cellule est finie, on introduit en général un facteur géométrique qui prend les effets de surface. Ainsi, le courant de saturation de l'émetteur devient :

$$J_{0e} = q \left( \frac{D_p p_{n0}}{L_p} \right) F_p \quad (2.24)$$

avec  $F_p$  le facteur géométrique définit comme [3] :

$$F_p = \frac{\sinh\left(\frac{w_e}{L_p}\right) + \frac{S_p L_p}{D_p} \cosh\left(\frac{w_e}{L_p}\right)}{\cosh\left(\frac{w_{em}}{L_p}\right) + \frac{S_p L_p}{D_p} \sinh\left(\frac{w_e}{L_p}\right)} \quad (2.25)$$

$S_p$  étant la vitesse de recombinaison en face avant de la cellule, en  $cm.s^{-1}$ .

Cependant, cette approximation n'est pas applicable dans tous les cas ; elle ne prend par exemple pas en compte le profil de l'émetteur diffusé.

Le tableau 1.1.4 donne quelques unes des solutions obtenues. L'équivalence entre les formules est tirée du travail de revue de Cuevas *et al.* [36]. Afin de résoudre l'équation, les différents auteurs effectuent une intégration de l'équation de continuité. Ensuite, soit ils posent des conditions aux limites différentes [37], soit ils procèdent par calcul itératif [38], qui selon l'ordre d'itération, seront plus ou moins précis.

Plus les hypothèses ou l'ordre d'itération seront proches de la réalité, plus l'on va se rapprocher de la valeur exacte du courant de saturation de l'émetteur. Cependant, certaines approximations peuvent être suffisantes pour certains types d'émetteurs, même si les résultats ne sont pas très précis.

Type d'approximation	Hypothèses	Approximation	Applications	Référence
Ordre 0	Le quasi-niveau de Fermi ne dépend pas de la position : $p_n = p_{n0}$	$J_{0e}^{0eme} = q \int_0^{w_e} \frac{p_0(x)}{\tau_p(x) D_p} dx + qp_0(w_e) S_p$	Faibles recombinaisons en surface : $S_p < < \frac{D_p}{w_e}$	[38]
Emetteur transparent	Il n'y a pas de recombinaisons dans l'émetteur : $J_p(x) = J_p(w_e)$	$J_{0e}^{Ttrans} = q \left[ A(w_e) + \frac{1}{S_p p_0(w_e)} \right]^{-1}$	Emetteur légèrement dopé et profond, ou très dopé et fin	[37]
Ordre 1	Le courant dans l'émetteur est constant : $J_p(x) = J_p(0)$	$J_{0e}^{1er} = J_{0e}^{0eme} \left[ 1 + \int_0^{w_e} \frac{p_0}{\tau_p} A(x) dx + S_p p_0(w_e) A(w_e) \right]^{-1}$	Forte recombinaison en surface : $S_p > > \frac{D_p}{w_e}$	[38]
Emetteur quasi transparent	Le courant dans l'émetteur n'est pas constant : il dépend des recombinaisons dans l'émetteur et à la surface	$J_{0e}^{QT} = J_{0e}^{Ttrans} \left[ 1 + \int_0^{w_e} \frac{p_0}{\tau_p} [A(w) - A(x)] dx + \frac{1}{S_p p_0(w_e)} \int_0^{w_e} \frac{p_0}{\tau_p} dx \right]$	Forte recombinaison en surface, faible recombinaison dans l'émetteur	[37]
Ordre 2	Le courant dans l'émetteur n'est pas constant : il dépend de la position	$J_{0e}^{2eme} = J_{0e}^{1er} \left[ 1 + \frac{1}{J_{0e}^{0eme}} \left( \int_0^{w_e} \frac{p_0}{\tau_p} B(x) dx + S_p p_0(w_e) B(w_e) \right) \right]$	Grande épaisseur avec faible recombinaison en surface ou dopage élevé	[38]

TAB. 2.1 – Différentes approximations du courant de saturation de l'émetteur obtenues à partir de différentes sources on a :  $A(x) = \int_0^x \frac{1}{p_0(x) D_p(x)} dx$  et  $B(x) = \int_0^x \frac{dx_1}{p_0 D_p} \int_0^{x_1} \frac{p_0(x)}{\tau_p} dx_2$ .

### Que pouvons-nous tirer de ces équations ?

Le tableau 1.1.4 montre que le courant de saturation de l'émetteur ne dépend pas seulement des paramètres révélés par l'équation 2.23 mais aussi du profil de l'émetteur (s'il a été obtenu par diffusion) de son dopage, de la durée de vie ainsi que de l'état de surface.

Expérimentalement, la variation du  $J_{oe}$  en fonction du dopage est différente selon l'état de surface (figure 2.2) [14]. Dans ce cas, il n'est pas possible de considérer l'équation 2.23, qui suppose que  $L_n \ll w_e$  ; on ne considère donc pas que la surface ait un effet.

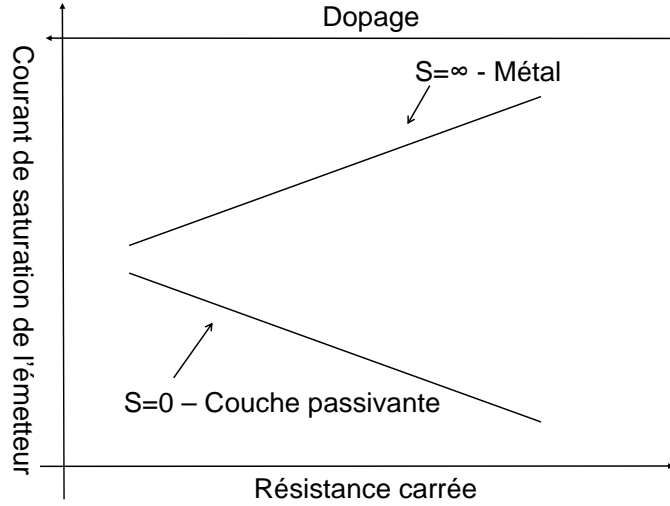


FIG. 2.2 – Effet de la résistance carrée, inversement proportionnelle au dopage, sur le  $J_{oe}$  pour des états de surface différents ; une vitesse de recombinaison infinie ou nulle [14, 39, 40]

Par contre, les équations du tableau 1.1.4 peuvent être utilisées pour expliquer ces variations expérimentales. On considérera que la durée de vie dans l'émetteur est majoritairement influencée par les recombinaisons Auger.

Deux cas se présentent :

- si la vitesse de recombinaisons en surface est nulle (considérons l'équation d'ordre 0), on peut alors écrire les équivalences suivantes :

$$J_{0e} \propto \frac{p_0}{\tau_p} \propto \frac{1}{\tau_p N_{Def f}} \propto \frac{C_n N_{Def f}^2}{N_{Def f}} \propto C_n N_{Def f} \quad (2.26)$$

$C_n$  est le coefficient Auger,  $\frac{1}{C_n N_{Def f}^2}$  correspondant à la durée de vie Auger, qui domine dans l'émetteur.

Pour  $S = 0$ , le courant de saturation de l'émetteur varie donc proportionnellement au dopage.

- si la vitesse de recombinaison en surface est élevée, considérons maintenant l'équation d'ordre 1 :

$$J_{0e} \propto \frac{1}{N_{Def f}} \quad (2.27)$$

Pour  $S = \infty$ , à mesure que le dopage augmente, le courant de saturation diminue.



On pourra se référer aux travaux de Fossum et al. [41] et de Cuevas [42], qui démontrent ce résultat, pour le premier, à partir d'équations, pour le deuxième, à partir de simulation en fonction de la concentration en surface en dopant et de la profondeur de jonction.

Essayons maintenant de donner une explication physique de ce phénomène.

**Lorsque la vitesse de recombinaison est infinie**, la probabilité de recombinaison en surface augmente. On peut donc considérer que **les recombinaisons sont dominées par la surface**. Si le dopage augmente, la quantité de porteurs minoritaires est moindre comparé à un faible dopage. Les recombinaisons à la surface vont donc diminuer. Ceci entraîne une diminution du  $J_{0e}$  quand on augmente le dopage.

**Lorsque la vitesse de recombinaison est nulle**, la surface n'a alors plus d'effet sur les recombinaisons. On peut donc considérer que **les recombinaisons sont dominées par l'émetteur**. Or, dans ce cas, elles sont majoritairement de type Auger, et donc, proportionnelles au carré du dopage ( voir section 2.2 ). Nous avons pu remarquer qu'une augmentation des recombinaisons entraîne une augmentation du courant de saturation. Par conséquent une augmentation du dopage entraînera une augmentation du courant de saturation de l'émetteur.

L'évaluation du courant de saturation de l'émetteur  $J_{0e}$  permet donc bien de qualifier les recombinaisons au sein de l'émetteur. Nous l'avons démontré ici par le calcul en nous basant sur les équations de la physique des semi-conducteurs, mais également sur des considérations plus « imagées ». La détermination du  $J_{0e}$  a également permis de mettre en valeur l'importance de la vitesse de recombinaison en surface dans les variations du  $J_{0e}$  en fonction du dopage.

Dans la pratique, une vitesse de recombinaison en surface nulle (ou du moins faible) est obtenue par occupation des défauts surfaciques en déposant un diélectrique en surface (oxyde thermique  $SiO_2$ , nitrure de silicium hydrogéné  $SiN_x : H$ ). Par contre, lorsque la surface du silicium est nue, ou recouverte d'un métal, la vitesse de recombinaison est élevée.

Nous retrouvons ici les deux cas soulignés dans la figure 2.2. Alors qu'une métallisation peut être passivée <sup>4</sup> aux forts dopages (résistance carrée élevée), une surface recouverte d'un diélectrique sera d'autant plus passivée qu'elle est faiblement dopée.

Il apparaît ici un premier obstacle dans l'optimisation de l'émetteur. Le dopage de celui ci aura un effet passivant néfaste pour l'une des zones de la face avant, les contacts nécessitant un dopage élevé alors que la surface recouverte du diélectrique nécessite un dopage faible.

## 1.2 De la résistance imposée par l'émetteur à la conception du schéma de grille

L'effet de la résistance série de l'émetteur va s'étendre sur plusieurs paramètres composant la résistance série totale. D'une part, le dopage même de l'émetteur a un effet sur la résistance série. D'autre part, l'émetteur étant situé en face avant, la résistance de contact entre l'émetteur et le métal de la face avant va être influencée par le dopage de l'émetteur.

Afin de mettre en avant ces effets, nous allons tout d'abord définir les différentes pertes dues à la résistivité des différents éléments de la cellule solaire. Une fois ces pertes en puissance établies, nous pourrions revenir à l'effet de l'émetteur sur la résistance série totale.

Les pertes dues aux résistances séries se répartissent sur toute la cellule (figure 2.3). Ces pertes vont avoir un effet sur la puissance en sortie de la cellule.

Nous négligeons les pertes dues au contact arrière, puisque ce contact s'effectue avec un matériau de type P, avec une hauteur de barrière faible, et qu'il recouvre toute la surface de la

<sup>4</sup>On appelle passivation l'habilité à diminuer les probabilités de recombinaisons, qu'elles soient en surface ou en volume.

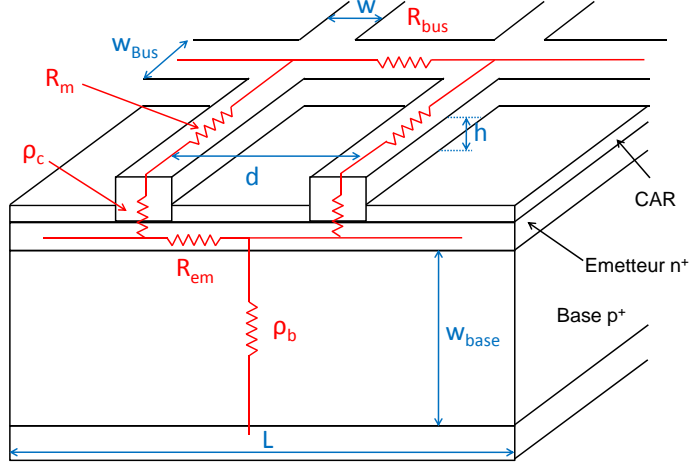


FIG. 2.3 – Composantes de la résistance série dans une cellule solaire

cellule [43]. Par contre, on peut remarquer que les pertes dues à la grille avant sont nombreuses ; pertes dues de la ligne collectrice de courant (ang. bus bar), aux doigts, ainsi que les pertes dues au contact entre l'émetteur et le métal.

Les résistances ou résistivités correspondantes sont schématisées sur la figure 2.3 :  $R_m$ , résistance du métal des doigts,  $R_{bus}$ , résistance du métal du bus bar,  $\rho_c$ , résistivité du contact entre le métal et l'émetteur,  $R_{em}$ , résistance de l'émetteur et  $\rho_b$ , résistivité de la base. Les différentes valeurs géométriques sont également représentées sur la figure.

Afin de minimiser ces pertes, il est important de les évaluer. A partir de cette évaluation, on pourra alors concevoir un schéma de grille adapté à un émetteur donné. La quantification des pertes en puissance est issue du travail de thèse d'Anne Kaminski [44].

Le tableau 1.2 présente ces différentes pertes, qui dépendent de la géométrie de la cellule, ainsi que des contacts. En fixant certains paramètres géométriques, il est possible de minimiser les pertes résistives en calculant l'espace  $d$ , séparant deux doigts métalliques.

Le tableau met également en valeur le fait que la perte résistive des contacts avant et de l'émetteur dépend du dopage de ce dernier : plus le dopage est faible ( $R_{em}$  élevée), plus la perte en puissance est grande.

La figure 2.4 présente le pourcentage de perte en puissance totale, dû aux différentes pertes en puissance évaluées à partir des formules du tableau 1.2, pour une cellule solaire de  $2 \text{ cm}^2$  d'une épaisseur de  $260 \mu\text{m}$ . Afin de confirmer l'effet du dopage de l'émetteur sur le schéma de grille (déjà suggéré par les formules établies plus haut), nous avons choisi d'effectuer le calcul pour deux émetteurs formés à partir de notre four Lydop, soit  $50$  et  $100 \Omega/\text{sq}$ . Il faut également évaluer la résistance de contact pour ces différents émetteurs. Nous choisissons ici de travailler sur des cellules réalisées au laboratoire, les contacts étant formés par évaporation de Titane/Palladium/Argent. La résistance de contact du titane en fonction de la concentration en surface de phosphore est donnée par la relation suivante [42] :

$$\rho_c = \exp \left[ a_0 + a_1 \ln \left( \frac{N_D}{10^{18}} \right) + a_2 \ln \left( \frac{N_D}{10^{18}} \right)^2 \right] \quad (2.33)$$

avec  $a_0 = -1,96$ ,  $a_1 = -3,42$  et  $a_3 = 0,19$  et  $N_D$ , la concentration en surface de dopant, évaluée à partir des données obtenues expérimentalement dans le chapitre 3 (voir figure 3.9(a)).

Composante	Expression
Base	$\rho_b w_b L^2 J_L^2$ (2.28)
Emetteur	$\frac{1}{12} R_{em} d^2 L^2 J_L^2$ (2.29)
Contact avant	$\frac{1}{2} J_L^2 d^2 L n \sqrt{R_{em} \rho_c}$ (2.30)
Doigts	$\frac{L^3 n d^2 J_L^2}{3} \frac{R_m}{w (2p)^2}$ (2.31)
Bus bar	$\frac{L^2 n d^3 J_L^2 R_{bus}}{6 p w_{bus}} \left( \frac{L^2}{2 m^2 d^2} + \frac{3 L}{2 m d} + 1 \right)$ (2.32)

TAB. 2.2 – Récapitulatif des pertes en puissance dans une cellule solaire. La majorité des paramètres sont définis figure 2.3.  $p$  correspond au nombre du bus bar, 1 dans notre cas, et  $n$  correspond au nombre de doigts, déterminés par le calcul du pourcentage de perte [44].

Nous obtenons donc une résistance de contact d'environ  $1.10^{-7} \Omega.cm^2$  pour un émetteur de  $40 \Omega/sq$  et  $1.10^{-6} \Omega.cm^2$  pour un émetteur de  $100 \Omega/sq$ .

Au regard de la figure 2.4, nous constatons que plus l'émetteur est dopé, plus les pertes sont faibles : le minimum de perte est de 8,9% pour un émetteur de  $40 \Omega/sq$  et passe à 9,5% pour un émetteur de  $100 \Omega/sq$ . Cette modification du minimum implique également une diminution de l'écart entre les doigts, afin de minimiser la perte en puissance engendrée par la résistance de l'émetteur. Ainsi, l'optimum du nombre de doigts est modifié, de 11 doigts pour  $40 \Omega/sq$ , il passe à 13 pour  $100 \Omega/sq$ .

Par conséquent, un dopage plus faible nécessite une couverture de la face avant plus élevée et donc, un facteur d'ombrage plus grand : on passe de 4,5 à 5% de taux d'ombre<sup>5</sup> dans notre cas. Évidemment, plus le taux d'ombre est élevé, plus il aura un effet néfaste sur le courant de court-circuit.

Au vu de ce paragraphe, nous pouvons donc aisément conclure qu'une diminution du dopage entraîne :

- une augmentation des pertes résistives,
- une diminution du courant de court-circuit provoquée par une augmentation du taux d'ombre afin de diminuer les pertes résistives.

Il est donc clair que si l'on veut maximiser le courant de court-circuit et minimiser les résistances séries, il est nécessaire d'avoir un émetteur le plus fortement dopé possible. Ces calculs nous ont permis d'optimiser le schéma de grille des cellules réalisées au laboratoire.

<sup>5</sup>le taux d'ombre est définit comme le rapport entre la surface recouverte par le métal et la surface non recouverte

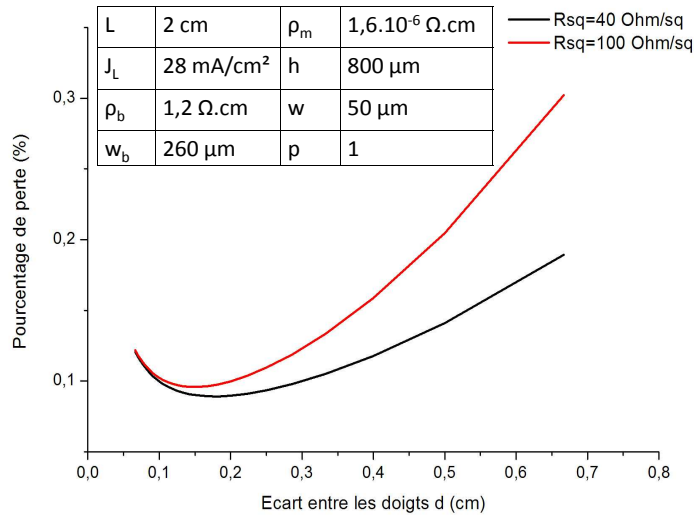


FIG. 2.4 – Évaluation du pourcentage de perte résistive pour deux émetteurs de dopage différent, l'un de  $40 \text{ } \Omega/\text{sq}$  et l'autre de  $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$ . Le tableau donne les paramètres fixes utilisés pour le calcul des différentes composantes de perte en puissance.

### 1.3 Conclusion

Les deux paramètres principaux concernant l'émetteur, soit le courant de saturation de l'émetteur, et la résistance série, s'opposent ! En effet, la minimisation des recombinaisons passe par l'utilisation d'un émetteur le plus faiblement dopé possible (en considérant que la majeure partie de la surface de l'émetteur est occupée par la couche diélectrique). Par contre, si l'on veut avoir les pertes résistives les plus faibles possible, et le courant de court circuit le plus élevé possible, il faut augmenter le dopage.

L'optimisation de l'émetteur passe donc par un compromis dans sa formation, et ce dernier aura des effets sur TOUS les paramètres caractéristiques de la cellule. De nombreux auteurs se sont penchés sur la simulation de l'émetteur idéal : certains proposent d'utiliser un émetteur « épais », faiblement dopé en surface et profond [45, 46]. Ces démonstrations ont été faites dans le cas où l'émetteur est de type « **laboratoire** », c'est à dire dont les contacts sont formés par photolithographie, et ont une résistance faible. La résistance carrée de l'émetteur idéal sera alors comprise entre **80 et 150  $\Omega/\text{sq}$** .

Cependant, lorsque les contacts sont formés par sérigraphie, les enjeux deviennent différents ; la résistance de contact des doigts étant plus élevée, l'optimum se déplace vers un émetteur fortement dopé, et plus fin [42]. L'émetteur a alors un dopage inférieur à  $60 \text{ } \Omega/\text{sq}$ .

Retenons donc ici que l'émetteur idéal reflète bien le travail de recherche dans le photovoltaïque, soit l'art du compromis !

Enfin, mentionnons ici l'existence d'une structure idéale pour pallier à ce compromis : l'émetteur sélectif [6, 47, 48]. Cette structure comprend deux zones : une zone très fortement dopée sous les contacts, permettant ainsi de minimiser les recombinaisons et d'obtenir un bon contact ; une zone plus faiblement dopée entre les contacts, permettant ainsi de minimiser les recombinaisons à l'endroit où c'est le plus important : où l'émetteur est passivé.

## 2 Enjeux sur la zone fortement dopée $p^+$ en face arrière de la cellule

La face arrière des cellules solaires est une zone pour laquelle il est nécessaire de minimiser les recombinaisons, ainsi que la résistance de contact entre le semi-conducteur et le métal. Sur le schéma 1.1(a), la face arrière, de type P, est en contact avec un métal, généralement de l'aluminium.

Deux solutions s'offrent à nous afin de limiter les recombinaisons en face arrière : éliminer les défauts surfaciques entraînant les recombinaisons via un diélectrique ou repousser les porteurs minoritaires de la face arrière, particulièrement sensibles aux recombinaisons. Depuis de nombreuses années, les chercheurs ont proposé d'introduire une couche fortement dopée de même type que la base en face arrière [49]. L'utilisation de cette zone, appelée champ de surface arrière (ang. Back Surface Field - BSF), est largement répandue aujourd'hui, mais elle fait toujours l'objet de nombreuses recherches.

Le principe du BSF est simple : l'introduction d'une zone fortement dopée  $p^+$  en face arrière, de même dopage que la base, entraîne la création d'une barrière de potentiel entre les deux régions (figure 2.5). Les charges minoritaires sont ainsi confinées dans la région la moins dopée, repoussées par la barrière de potentiel créée. Elles sont donc tenues à l'écart du contact ohmique de la face arrière où la vitesse de recombinaison en surface est élevée.

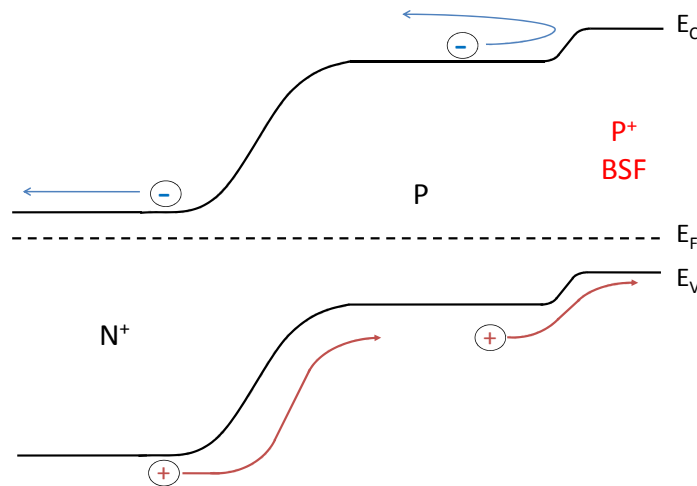


FIG. 2.5 – Schéma de bande de la cellule solaire comprenant l'introduction du champ de surface arrière, BSF.

De plus, la création de la région  $p^+$  qui est ensuite mise en contact avec le métal entraîne une diminution de la résistance de contact et une augmentation de la passivation de la partie métallisée (comme nous avons pu le constater dans la partie 1.1, lorsque la surface est métallisée, un dopage plus élevé en surface permet une meilleure passivation).

Comme en ce qui concerne la face avant, les paramètres résistance série et recombinaisons sont donc critiques. Par une amélioration de la passivation et de la résistance de contact, le  $V_{co}$  et le  $FF$  vont être accrus. Enfin l'ajout d'une zone fortement dopée augmente la probabilité de collection des porteurs de la face arrière, et donc le courant de court-circuit.

Le courant de saturation de l'émetteur a été défini dans le paragraphe précédent. Le courant de saturation de la base va aussi permettre de caractériser les recombinaisons en surface et en

volume dans la base et donc de connaître l'effet du BSF. En supposant que la métallisation est pleine plaque, un optimum de passivation sera atteint lorsque le dopage est élevé. Dans la littérature, on utilise peu le courant de saturation de la base  $J_{0b}$  pour qualifier la qualité de la passivation de la face arrière, mais plutôt la vitesse de recombinaison effective  $S_{eff}$ , correspondant à l'effet conjugué du BSF et de la surface sur la vitesse de recombinaison en surface (le vitesse de recombinaison en face arrière  $S_b$  correspondant seulement à la surface). Cette valeur qualifie mieux l'effet conjugué de la surface et du BSF, alors que  $J_{0b}$  prend également en compte les recombinaisons au sein de la base.

L'effet du profil de dopage du BSF sur le rendement seront définis ci dessous. Ceci nous permettra d'avoir une idée sur l'architecture optimale pour obtenir un rendement maximal. Deux dopants de type P, largement répandus en microélectronique seront ensuite comparés : l'aluminium et le bore. Ceci nous permettra de conclure en quoi le bore est un candidat intéressant pour répondre aux caractéristiques optimales du BSF.

## 2.1 Influence des paramètres caractéristiques du BSF sur le rendement

Nous avons procédé à des simulations sous le logiciel PC1D [50], permettant d'obtenir le rendement en fonction des caractéristiques du BSF. Les paramètres principaux de la simulation sont décrits dans le tableau 2.1 (sur une cellule de  $100 \text{ cm}^2$ , afin de simplifier l'extraction des caractéristiques électriques).

Type Cellule		Laboratoire - scSi	Industrielle - mcSi
Épaisseur		260 $\mu\text{m}$	
Dopage		1,2 $\Omega.\text{cm}$	
Coefficient de réflexion	Externe	Variable	
	Interne	70%	
Résistance parallèle		50 $\Omega$	
Résistance série	Base	50 $m\Omega$	
	Émetteur	50 $m\Omega$	
Dopage Émetteur	Concentration en surface	$1,8.10^{20} \text{ cm}^{-3}$	
	Profondeur	0,37 $\mu\text{m}$	
Durée de vie		300 $\mu\text{s}$	32 $\mu\text{s}$
Vitesse de recombinaison en surface	FAV	$1.10^5 \text{ cm.s}^{-1}$	
	FAR	$1.10^7 \text{ cm.s}^{-1}$	

TAB. 2.3 – Valeur des paramètres fixes utilisés pour la simulation PC1D. Deux types de cellules sont simulées : une cellule en silicium monocristallin (laboratoire) et une cellule en silicium multicristallin (industrielle)

Deux paramètres sont modifiés afin d'évaluer les changements du rendement en fonction du profil de dopage du BSF : la concentration en surface en dopant  $C_S$  (bore ou aluminium) ainsi que l'épaisseur du BSF  $w_{BSF}$ . Nous effectuons la simulation pour deux types de cellules, un cellule dite « de laboratoire » : c'est une cellule dont le matériau a une durée de vie relativement bonne (300  $\mu\text{s}$ ), soit de type monocristallin. L'autre dite « industrielle » ayant une durée de vie de (32  $\mu\text{s}$ ) correspond à la durée de vie d'un matériau multicristallin. Les résultats obtenus en ce qui concerne le rendement sont présentés figure 2.6(a) et 2.6(b).

Pour les deux durées de vie, nous observons une augmentation du rendement à mesure que

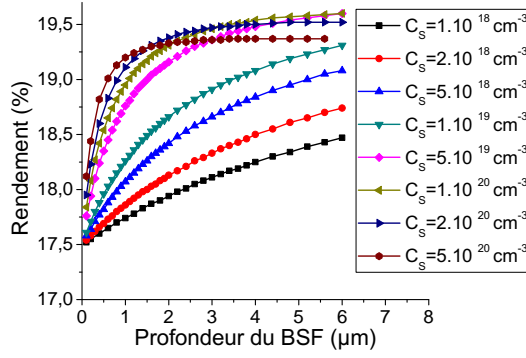
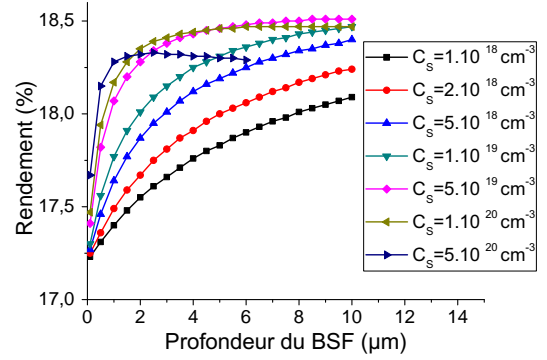

 (a) Cas d'une cellule monocristalline -  $\tau=300 \mu s$ 

 (b) Cas d'une cellule multicristalline -  $\tau=32 \mu s$ 

FIG. 2.6 – Rendement de conversion simulé en fonction de l'épaisseur et de la concentration en surface en dopant du BSF. Les paramètres principaux sont décrits dans le tableau 2.1

l'épaisseur du BSF croît, quelque soit la concentration en surface. Un gain de quasiment 2 points de rendement est ainsi observé pour un dopage de  $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , en passant de 0,1 à 6  $\mu m$ .

Lorsque la concentration en surface s'élève, une faible profondeur de jonction suffit à obtenir une augmentation significative du rendement : pour une épaisseur est de 1  $\mu m$ , le rendement passe de 17,7 à 19,2 %, pour une cellule monocristalline (figure 2.6(a)), le dopage étant respectivement de  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Cependant, lorsque le dopage dépasse  $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , le rendement cesse d'augmenter. Les simulations montrent que le  $V_{co}$  continue de croître mais que le  $J_{cc}$  baisse. Plus le dopage augmente, plus la différence de potentiel induite par le BSF est grande, ce qui résulte en une augmentation du  $V_{co}$ . Par contre, dans le cas d'un dopage fort, les recombinaisons Auger deviennent très élevées, ce qui affecte la probabilité de collecte des porteurs et par conséquent le  $J_{cc}$ . L'effet positif de l'effet de champ contrebalance l'augmentation des recombinaisons, n'induisant pas de diminution du  $V_{co}$ .

Cette simulation nous offre donc deux possibilités de profil de dopage pour profiter au mieux de l'effet passivant du BSF :

- une épaisseur du BSF élevée ( $> 5 \mu m$ ), avec une dopage faible ( $< 1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ),
- une concentration en surface élevée, mais inférieure à  $2.10^{20}$  avec une profondeur de jonction minime ( $< 3 \mu m$ )

Remarquons enfin que la baisse de la longueur de diffusion du substrat limite l'effet positif du BSF : la différence absolue observée est de +2% pour la cellule monocristalline, alors qu'elle est de 1,7% pour la cellule multicristalline.

## 2.2 Bore ou Aluminium ?

Les deux dopants majoritairement utilisés afin d'effectuer un dopage de type p sont l'aluminium (Al-BSF) et le bore (B-BSF). Le BSF peut être formé par diffusion des espèces dopantes, ou par création d'un alliage Al-Si.

Cette partie présente les deux dopants, leurs avantages et inconvénients. Une comparaison est ensuite effectuée, en fonction des possibilités de profils de BSF définies plus haut.

### 2.2.1 BSF formé par l'aluminium

L'aluminium (et la création de son alliage avec le silicium) a très vite été largement utilisé, car il constitue, en plus d'être dopant de type p, un bon contact ohmique. La formation du Al-BSF

est due à la dissolution du Si dans l'aluminium au point eutectique et à la recristallisation du Si dissous. Durant la recristallisation, des atomes d'aluminium sont incorporés dans la structure cristalline du silicium jusqu'à atteindre la limite de solubilité [51, 52].

L'aluminium est déposé en face arrière par sérigraphie ou par évaporation, et la formation de l'alliage est généralement obtenue par un recuit thermique rapide [53]. Il est exécuté lors du recuit des contacts, permettant ainsi de coupler la formation du BSF avec celle du contact arrière.

La formation du BSF par l'aluminium présente les avantages suivants :

**Technologie de diffusion :** La formation de l'alliage est effectuée à des températures relativement faibles (entre 700 et 900°C<sup>6</sup>) [53], car elle permet d'obtenir un alliage suffisamment profond (entre 1 et 20  $\mu m$ ). De plus, la technique de diffusion généralement utilisée est un recuit thermique rapide, avec des temps de diffusion courts (de l'ordre de la minute).

**Effet Getter<sup>7</sup>** Il a été démontré que l'alliage Al-Si agit comme un puits pour les impuretés [6, 51, 55, 56]. De plus, une amélioration de la diffusion de l'hydrogène dans le volume, facilitant sa passivation, est également reportée [57].

**Réfectivité :** La formation de l'alliage permet un effet réfléchissant, mais la réfectivité interne reste cependant faible dans ce cas : 60 à 65% de réfectivité interne pour un Al-BSF obtenu par sérigraphie [58, 59].

Quant aux inconvénients, ils sont donnés ci-après :

**Limite de solubilité :** La solubilité de l'aluminium dans le silicium limite la concentration en surface d'aluminium entre  $2 \cdot 10^{18}$  et  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (aux températures de recuit des contacts, soit jusqu'à 900°C) [53, 60] ; la hauteur de barrière formée par l'aluminium est donc minime.

**Recombinaisons élevées à l'interface :** A l'interface silicium/aluminium, la faible concentration en surface en aluminium (due à la faible limite de solubilité) limite la passivation du métal.

**Dopage inhomogène :** La formation de l'alliage ne permet pas d'obtenir un dopage uniforme sur toute la surface, ce qui rend la surface moins adaptée au contact métallique [61].

**Contraintes mécaniques :** Afin d'obtenir un BSF sur toute la surface, il est nécessaire d'effectuer une métallisation pleine plaque. La différence de coefficient d'expansion thermique du silicium et de l'aluminium entraîne l'apparition de contraintes mécaniques qui seront d'autant plus élevées que l'épaisseur de la plaque de silicium est faible [62, 63, 2].

### 2.2.2 BSF formé par le bore

Le BSF bore est plus rarement utilisé commercialement, à cause de son élaboration coûteuse et longue. Il est inséré dans le silicium par diffusion thermique. L'implantation ionique peut être aussi utilisée mais elle ne permet pas une production à grande échelle à des coûts faibles [64].

Les avantages du bore sont :

**Solubilité limite élevée :** La solubilité limite est grande dans le silicium, ce qui permet d'obtenir des concentrations en surface de dopant dépassant  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [60, 63].

**Réfectivité** Le BSF bore permet d'obtenir une réfectivité interne de 71% [59]

**Jonction uniforme :** La formation de la jonction par diffusion permet une bonne uniformité, que se traduit par une meilleure contactabilité.

---

<sup>6</sup>Ces températures sont généralement celles utilisées pour le recuit des contacts. Une température plus élevée entraînerait l'apparition de court-circuits à travers l'émetteur.



La formation du BSF par diffusion revêt néanmoins des inconvénients, notamment :

**Faible effet getter :** Le bore semblerait apporter un effet getter moindre comparé à l'aluminium [61] ou au phosphore [65]. Cependant, Ohe *et al.* reportent un effet getter existant permettant un gain en durée de vie après la diffusion bore [66].

**Technologie de diffusion :** La formation du B-BSF implique une diffusion à haute température, afin d'avoir une concentration en surface, et surtout une profondeur de jonction suffisante [58]. Cette haute température (souvent supérieur à 900°C) peut entraîner la dégradation de la durée de vie en volume [60] due entre autre à l'incorporation de dislocations pendant la diffusion [67].

**Ségrégation du bore :** Si le BSF est formé par une diffusion sous atmosphère oxydante, le bore diffuse vers l'oxyde, laissant une zone déplétée.

Les avantages et inconvénients des deux dopants étant connus, nous allons maintenant les comparer.

### 2.2.3 Comparaison du potentiel du bore et de l'aluminium en tant que BSF

Les courbes obtenues par la simulation PC1D présentée plus haut vont nous aider à conclure sur la comparaison entre ces deux dopants (figures 2.6(a) et 2.6(b)). Les profils moyens pouvant être obtenus par l'aluminium ou le bore sont les suivants :

- Aluminium :  $C_s = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $w_{BSF} = 10 \text{ } \mu\text{m}$  (alu sérigraphié) ou  $w_{BSF} = 2 \text{ } \mu\text{m}$  (alu évaporé),
- Bore :  $C_s = 1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $w_{BSF} = 1 \text{ } \mu\text{m}$ .

Dans le cas d'une cellule monocristalline (figure 2.6(a)), le bore a donc un potentiel de rendement de 18,95%. Une autre solution, si l'on considère que la cellule monocristalline est fabriquée en laboratoire, est de former le BSF par évaporation d'aluminium, puis recuit. La quantité déposée pour cette technique est faible ( $1 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) et la profondeur du BSF est alors de  $2 \text{ } \mu\text{m}$  [68]. Le rendement obtenu dans ce cas est inférieur à celui du B-BSF, soit 18,66%.

Par contre, si l'on compare le BSF obtenu dans le cas d'une cellule industrielle (figure 2.6(b)), pour les mêmes conditions de diffusion du bore, nous constatons que la qualité du B-BSF n'égale pas celle de l'Al-BSF. En effet, le dopage bore entraîne un rendement de 18,17%, contre 18,47%, que l'on suppose obtenu par sérigraphie, ayant donc une profondeur d'environ  $10 \text{ } \mu\text{m}$ .

Cette partie nous a permis d'évaluer les conditions permettant d'obtenir un BSF de qualité. Nous avons pu en conclure que le dopage bore peut constituer une alternative à la formation du BSF par aluminium, surtout dans le cas d'une cellule avec un matériau de bonne qualité.

En ce qui concerne son industrialisation, d'un premier abord, le bore ne semble pas adapté, au vu du fort budget thermique imposé par la diffusion. Cependant, les challenges technologiques actuels se dirigent vers une diminution de l'épaisseur, afin d'économiser le plus de matériau possible. Dans ce cas, la métallisation pleine plaque d'aluminium, par la courbure qu'elle entraîne, n'est plus envisageable. De plus, la passivation de la face arrière devient inévitable si l'épaisseur diminue [6, 58] : la longueur de diffusion devient très supérieure à l'épaisseur de la cellule et les probabilités de recombinaisons en face arrière sont alors renforcées.

Le bore apparaît alors comme un bon candidat puisqu'il n'entraîne pas de courbure, et permet d'obtenir un BSF efficace. Son haut budget thermique doit par contre être minimisé. Afin de se rapprocher des capacités de l'aluminium, nous avons cherché à travailler à des températures

équivalentes à celles utilisées pour l'aluminium, soit environ 850°C<sup>8</sup>. Nous verrons dans le chapitre 5 si le travail à une telle température peut permettre une amélioration de l'efficacité du BSF.

Enfin, l'obtention de structures plus efficaces passe par l'utilisation couplée de la passivation par diélectrique (qui a notamment fait l'objet d'une thèse à l'INL [69]), avec formation du B-BSF. Nous verrons des structures de ce type dans le chapitre 5.

### 3 Conclusion

Ce chapitre a permis d'évaluer les différentes problématiques inhérentes aux zones fortement dopées. Que le dopage soit de type N ou de type P, il est nécessaire d'établir un compromis sur le dopage, afin de satisfaire les différents paramètres influant sur le rendement.

Dans le cas industriel, l'utilisation de la sérigraphie limite la modification des zones fortement dopées. Les progrès dans la science des métallisations, par l'adaptation des pâtes de sérigraphie pouvant être contactées à des zones moins dopées, ou l'introduction de procédés de métallisation par électrochimie permettent l'utilisation d'émetteurs et de BSF moins recombinaisons.

L'utilisation du bore pour la formation du BSF présente l'inconvénient de l'introduction d'une étape de diffusion à haute température, alors que l'Al-BSF est formée en même temps que les contacts.

L'innovation du travail de thèse prend sa source dans la formation du B-BSF par **co-diffusion** : la diffusion du bore a lieu en même temps que celle du phosphore. Nous verrons plus en détail les avantages de ce procédé innovant dans le chapitre 5.

Avant cela, les procédés de diffusion du phosphore et du bore doivent être mis en place.

---

<sup>8</sup>Même si le temps de diffusion n'est pas du tout équivalent (recuit rapide contre recuit conventionnel) cette température minimise également les chances de dégradations du substrat dues au traitement à haute température



## Chapitre 3

# Formation et passivation de l'émetteur n+

Le premier défi de cette thèse a été de mettre en place le dopage de l'émetteur, étape indispensable pour la réalisation de cellules photovoltaïques de type P. Nous avons mis en place dans ce but un réacteur de diffusion fourni par la société Semco Engineering, le four Lydop. Il a donc été nécessaire de développer le procédé, ce qui nous a permis d'acquérir la maîtrise de l'équipement.

La formation de l'émetteur via une diffusion  $POCl_3$  est bien connue et largement utilisée dans l'industrie. Cependant, aucune étude ne mentionne l'effet des paramètres de diffusion sur le dopage de l'émetteur, dans le cas d'un four de diffusion à basse pression tel que le four Lydop. Le travail a donc consisté en l'optimisation de la formation de l'émetteur. Nous nous sommes de plus concentrés sur un aspect peu abordé dans la littérature, l'effet des précipités constitués lors de la formation des zones fortement dopées sur la qualité de l'émetteur.

Nous avons également travaillé sur la passivation de l'émetteur, qui se produit lors du recuit de la couche anti-reflet. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'impact des paramètres de la diffusion sur le courant de saturation de l'émetteur.

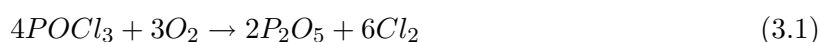
### 1 Description du four Lydop

Le four Lydop (Leak tight Yield Doping) a été développé et breveté par la société Semco Engineering, basée à Montpellier. Le four présent au laboratoire est un four de taille moyenne, qui peut contenir des plaques jusqu'à une taille de 150 cm × 150 cm. Les entrées et sorties des échantillons, disposés sur un chariot roulant, sont effectuées de manière manuelle à l'aide d'une canne en quartz (figure 3.1).

Le four est contrôlé à l'aide du logiciel Mycore développé par Semco. Ce logiciel permet de contrôler la température, les flux de gaz, la pression et les vannes du four, ainsi que la mise en place des recettes de diffusion.

#### 1.1 Principe et avantages par rapport à un four atmosphérique

Le four Lydop permet la diffusion de dopant, en l'occurrence le phosphore, à partir d'une source liquide, l'oxychlorure de phosphore,  $POCl_3$ . Le  $POCl_3$  réagit avec l'oxygène pour former un verre de phosphore  $P_2O_5$  selon la réaction suivante :



Le  $P_2O_5$  formé se dépose alors à la surface du wafer. Le  $P_2O_5$  va ensuite réagir avec le silicium, libérant ainsi le phosphore qui peut alors diffuser dans le silicium :

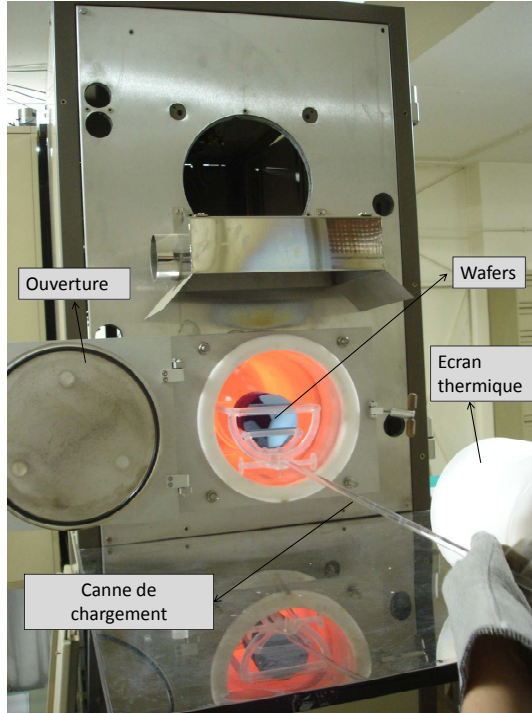


FIG. 3.1 – Chargement manuel des échantillons avec le four Lydop installé à l'INL.



La diffusion du phosphore dans le silicium dépend évidemment du coefficient de diffusion ainsi que de la solubilité limite du phosphore, évoqués dans le chapitre 1.

Dans le cas d'un four conventionnel, la diffusion est effectuée à pression atmosphérique. Cependant, le travail à pression atmosphérique présente différents inconvénients.

L'élément dopant est introduit à partir d'une grande quantité de gaz porteur, ce qui entraîne une consommation élevée en gaz.

De plus, l'utilisation de  $POCl_3$  engendre la condensation d'acide phosphorique sur les parois du four, qui, au bout de plusieurs opérations peut entraîner la dégradation des éléments du four par corrosion. La condensation d'acide a aussi des répercussions sur la reproductibilité du traitement.

Enfin, travailler à pression atmosphérique oblige à laisser un espace important entre les wafers (de l'ordre de 15mm), ce qui réduit le nombre de wafers utilisables durant une diffusion.

Le four Lydop tient sa particularité dans le fait que l'enceinte est maintenue à basse pression (généralement autour de 200 mbars) pendant tout le procédé. Cette particularité donne différents avantages par rapport au four atmosphérique.

La diffusion ayant lieu à basse pression, elle permet une augmentation de la vitesse des gaz. Ceci permet d'augmenter l'uniformité sur un chaque wafer, entre les wafers mais aussi la reproductibilité d'une diffusion à l'autre.

De plus, le transport de particules étant amélioré, il est possible de diminuer l'espace entre les wafers (jusqu'à 3 mm environ) et donc d'augmenter le nombre de wafers par diffusion.

Enfin, le travail à basse pression induit l'introduction d'éléments de pompage. Seulement les gaz nécessaires à la réaction sont alors consommés, les éléments restant sont par ailleurs évacués

par la pompe, ce qui évite une sursaturation du four en dopants. Ceci permet donc d'utiliser moins de réactifs et de gaz qu'un four classique et de limiter la condensation d'acide sur les parois du four.

Le tableau 3.1 présente les résultats obtenus avec un four Lydop utilisé chez Photowatt, montrant qu'il est possible de charger 400 wafers à la fois contre 250 pour un four atmosphérique. Les résultats en consommation et en uniformité sont aussi meilleurs.

	Four atmosphérique	Four Lydop
Wafers p/ run	250	500
Pression (mbars)	1000	100-500
Uniformité dans un wafer (pour 50 <i>Omega/sq</i> )	8%	4%
Uniformité wafer/wafer	9%	4%
Consommation en $POCl_3$ (unité arbitraire)	100	12
Consommation en $N_2$ (unité arbitraire)	100	65
Consommation en $O_2$ (unité arbitraire)	100	50
Condensation d'acide phos- phorique (unité arbitraire)	oui	non
Fréquence de nettoyage du tube (unité arbitraire)	100	30
Heure de maintenance (unité arbitraire)	100	50
Capacité de production (MWc)	12,5	20

TAB. 3.1 – Comparaison entre un four atmosphérique et un four Lydop [70].

## 1.2 Dispositif

Le four Lydop est composé de quatre parties (figure 3.2) :

- Le tube de réaction : en quartz, il comprend plusieurs ouvertures, une arrivée d'oxygène, une arrivée de dopant, une entrée pour la mesure de température par thermocouples et une ligne d'évacuation pour les réactifs non consommés.
- Le système des gaz : comprenant les différentes vannes et débitmètres massiques nécessaires au contrôle de la quantité de gaz introduite dans le tube, il est relié au tube par les différentes arrivées.
- Le dispositif de pompage : il permet de contrôler la pression dans le tube à partir d'un ajustement de la pression dans le ballast, soit entre le tube et la pompe.
- Le système de fermeture : le four devant être fermé hermétiquement, une porte en quartz est placée au bout du tube, équipée d'un joint torique qui est protégé par un écran en quartz opaque afin d'éviter qu'il ne brûle (figure 3.1).

Pour mieux comprendre le fonctionnement du four, il est utile de s'intéresser de se pencher sur quelques points précis du système de gaz, également représenté sur la figure 3.2.

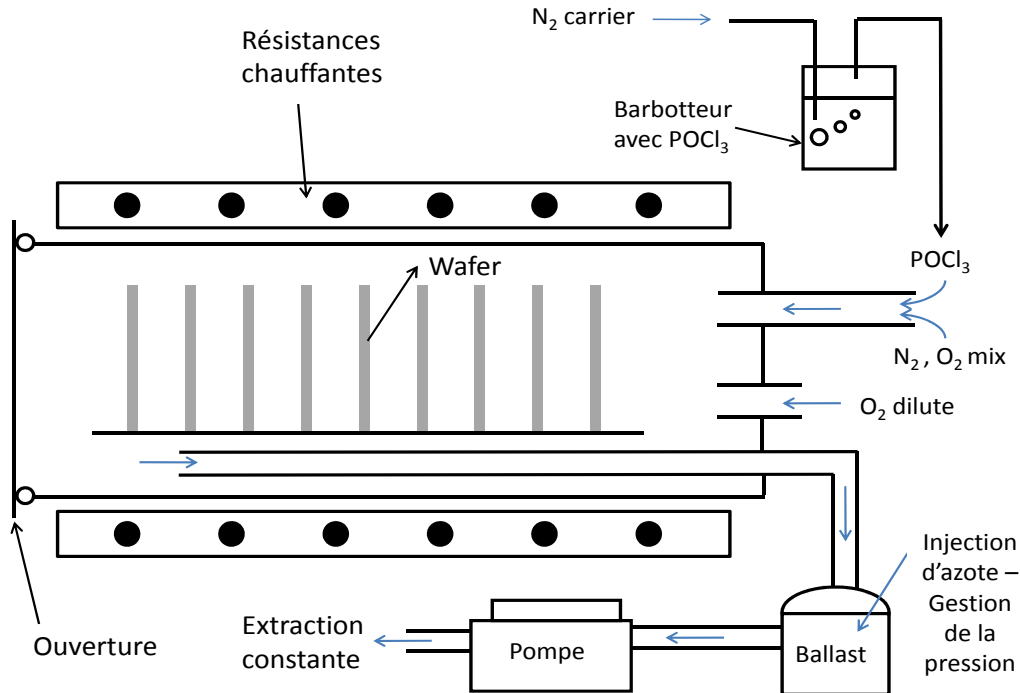


FIG. 3.2 – Schéma du système de gaz du four Lydop.

### Régulation de la pression

La régulation de la pression dans le tube est effectuée via une injection d'azote dans le ballast. La pompe extrait de manière constante. Lorsqu'on désire augmenter la pression, on diminue la quantité d'azote introduite dans le ballast. Ainsi, lorsque la ligne reliant le tube au ballast est ouverte, la pression dans le tube est la même que celle dans le ballast.

### Lignes d'oxygène

Il existe deux lignes d'oxygène. La première ( $O_{2mix}$ , VA5) est utilisée pour former un oxyde à la surface des substrats de silicium avant le dépôt du verre de phosphore. La deuxième ( $O_{2dilute}$ , VA3) est utilisée lors de l'étape de diffusion du phosphore pour permettre la réaction 3.1. Cette ligne n'est pas introduite dans la même ligne que le  $POCl_3$  afin d'éviter que les deux réactifs ne réagissent dans la ligne.

La régulation en pression ainsi que l'introduction de  $POCl_3$  ne peuvent pas avoir lieu sans une consigne donnée au débitmètre d'oxygène  $O_{2dilute}$ .

### Introduction de l'oxychlorure de phosphore

Le  $POCl_3$  étant un précurseur liquide, il est véhiculé par un gaz neutre porteur (azote). Ce gaz est introduit dans un barboteur dont la température est contrôlée. A la sortie du barboteur se trouve un débitmètre qui permet de contrôler la pression entre le tube et le barboteur. Alors que le liquide se trouve à pression atmosphérique, la pression dans le tube est de l'ordre de 200 mbars. Fixer ce débitmètre à 850 mbars permet d'assurer un flux de gaz constant.

Des lignes de purge permettent de nettoyer le contrôleur de pression de vapeur ainsi que les autres lignes afin d'éviter la corrosion. Le flux massique de  $POCl_3$  introduit dans le tube est

donc contrôlé à partir de différents paramètres [70] :

$$M = \frac{P_0}{P - P_0} \cdot 153,33 \cdot \frac{V}{22400} \quad (3.3)$$

Où  $M$  est le flux massique de  $POCl_3$  ( $g.mn^{-1}$ ),  $P_0$  est la pression de vapeur saturante du  $POCl_3$  en Torr,  $P$  est la pression totale en Torr,  $V$  est le débit de  $N_2$  carrier (sccm)

, 22400 est le volume molaire à 0°C à 1 atm. ( $cm^3.mol^{-1}$ ), 153,33 est la masse molaire ( $g.mol^{-1}$ ).

La pression de vapeur saturante du  $POCl_3$  est donnée par la formule suivante :

$$\log_{10} P = -\frac{1892,5}{T} + 7,89 \quad (3.4)$$

Où  $T$  (K) est la température du liquide.

Ces équations nous montrent que plusieurs facteurs vont permettre de contrôler la quantité de  $POCl_3$  introduite :

- le débit de gaz porteur (azote),
- la pression de  $POCl_3$ , contrôlée par le contrôleur de pression VPC7,
- la température du liquide.

Dans la suite, nous avons choisi de fixer la pression à 850 mbars et la température à 25°C. Seule la consigne de débit du gaz porteur est modifiée ; nous l'appellerons débit de  $POCl_3$ .

La description du fonctionnement du four Lydop nous donne les outils pour mieux appréhender l'optimisation de la formation de l'émetteur. En annexe, un exemple d'une recette de diffusion standard est donné dans l'annexe A.

## 2 Optimisation de la formation de l'émetteur

Lors de la mise en place du four Lydop, nous avons commencé par valider le fonctionnement de la recette type. Puis, nous avons cherché à obtenir des dopages rentrant dans le cahier des charges de la fabrication des cellules solaires. En terme de résistance carrée, cela correspond à des valeurs comprises entre 40 et 150  $\Omega/sq$ , soit des concentrations en surface dépassant les  $2 \times 3.10^{20} cm^{-3}$ . Les principaux paramètres que nous avons fait varier sont les suivants :

- La température de diffusion,
- La durée de diffusion, partagée entre deux étapes : l'étape de prédépôt, et l'étape de drive-in,
- Le débit des gaz (oxygène,  $POCl_3$ ) ainsi que leur rapport,
- L'ajout d'une étape de préoxydation.

En parallèle, nous avons travaillé à l'obtention d'un émetteur de bonne qualité. En effet, le dopage à forte concentration et la création de la zone morte induisent une sensibilité accrue de l'émetteur aux recombinaisons (Chapitre 2, paragraphe 1). Il semble donc très intéressant d'évaluer l'effet des paramètres de diffusion sur la zone morte.

### 2.1 Techniques d'évaluation de l'épaisseur de la zone morte

Afin d'évaluer l'épaisseur de la zone morte, nous avons utilisé différentes techniques.

---

<sup>1</sup>L'unité sccm, de l'anglais "standard cubic centimeters per minute", soit  $cm^3.mn^{-1}$  dans les conditions standard de température et de pression suivantes :  $T = 0^\circ C$  et  $P = 101\,325\,kPa$ .



## Les mesures SIMS

Le profil de diffusion obtenu par les mesures SIMS (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry, voir annexe B) permet de connaître la concentration chimique en phosphore (figure 3.3). Cette quantité chimique ne correspond pas forcément à la quantité de phosphore actif électriquement. Les travaux de Solmi *et al.* permettent de déterminer la quantité de phosphore actif électriquement  $N_e$  et la solubilité limite  $C_s$ , pour une température donnée [28] (Chapitre 1, section 5.1).

En introduisant ces deux quantités dans les profils SIMS obtenues expérimentalement, nous pouvons donc en déduire l'évolution de la taille de la zone morte, qui est représentée figure 3.3 pour un profil donné.

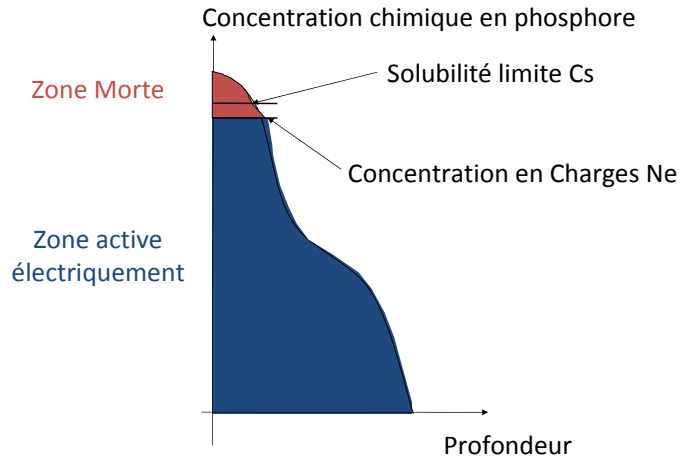


FIG. 3.3 – Evaluation de la taille de la zone morte à partir du profil de dopage au phosphore obtenu par mesure SIMS et des quantités  $C_s$  et  $N_e$

## Le pourcentage d'atomes de phosphore actifs

La mesure SIMS est une technique relativement lourde; il n'est pas possible de l'utiliser pour tous les échantillons. Nous proposons ici une autre méthode pour évaluer la taille de la zone morte, suggérée par Cuevas *et al.* [45].

L'ajout d'une oxydation après la diffusion et la gravure de l'oxyde de phosphore permet d'avoir une idée sur la présence de phosphore inactif. En effet, lorsqu'on grave l'oxyde de phosphore et qu'on effectue ensuite un recuit (ou redistribution), aucun atome de phosphore n'est ajouté à la quantité déjà introduite lors de la diffusion.

Ainsi, en supposant qu'il n'y a pas de phosphore inactif, le dopage, et donc la résistance carrée, ne devraient pas évoluer. Par contre, si des atomes de phosphore inactifs sont présents, le traitement thermique permet une redistribution en volume des dopants. La concentration en surface devient inférieure à  $N_e$ , ce qui élimine la zone morte. Les atomes de phosphore sont alors tous activés électriquement. Ce traitement va donc se traduire par une diminution de la résistance carrée.

Le traitement thermique effectué est une oxydation thermique à 900°C pendant 30 minutes. Pour exemple, la figure 3.4 présente les profils SIMS d'une diffusion à 825°C, suivie d'une oxydation à 900°C. On remarque que le profil avant oxydation dépasse les concentrations  $N_e$  et  $C_s$ .

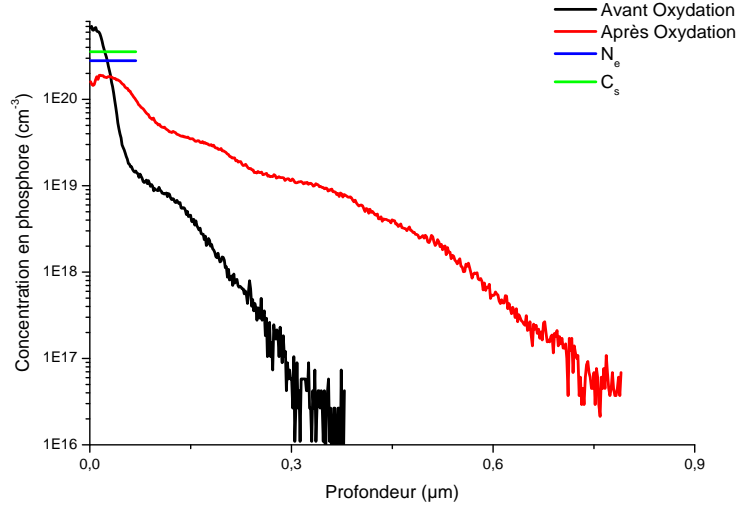


FIG. 3.4 – Profils SIMS obtenus avant et après oxydation d'un émetteur ayant subi une diffusion à 825°C.

Des mesures de résistance carrée avant et après l'oxydation sont effectuées. On introduit ensuite le pourcentage d'atomes de phosphore actifs :

$$\frac{Rs_{q_{\text{Après Ox}}}}{Rs_{q_{\text{Avant Ox}}}} \quad (3.5)$$

où  $Rs_{q_{\text{Avant Ox}}}$  est la résistance carrée avant oxydation (en  $\Omega.sq$ ) et  $Rs_{q_{\text{Après Ox}}}$ , celle après oxydation (en  $\Omega.sq$ ).

Ainsi, si le pourcentage tend vers 100%, cela signifie que très peu d'atomes de phosphore sont inactifs. Par contre, plus ce pourcentage diminue, plus la quantité de phosphore inactif électriquement sera élevée.

Dans le cas de notre exemple, la résistance carrée avant oxydation est de 90  $\Omega/sq$  et passe à 46  $\Omega/sq$  après oxydation. La comparaison des résistances carrées nous permet donc de constater que 51% des atomes de phosphore n'étaient pas actifs après l'étape de diffusion.

Les résultats obtenus pour les différents paramètres de diffusion sont présentés dans ce qui suit.

## 2.2 Résultats expérimentaux

Sont décrits ici les différents résultats obtenus par la variation des paramètres de diffusion. Certains paramètres sont gardés fixes, tels que :

- la quantité totale de gaz, fixée à 1800 sccm,
- la pression dans l'enceinte, gardée à 200 mbars durant le prédépôt et le drive in,
- la différence pression entre le barboteur et le tube, fixée à 850 mbars,
- la température du barboteur, maintenue à 25°C,
- le débit d'oxygène durant le drive in, de 1000 sccm.

Les valeurs de résistance carrée et leurs écarts types sont des moyennes sur plusieurs échantillons (de 1 à 5 selon les paramètres). Les échantillons utilisés sont des wafers Fz de type P, de résistivité supérieure à 500  $\Omega.cm$ . La résistance carrée est mesurée sur chaque wafer, en 25 points.

### 2.2.1 Influence de la température

La variation de la température de diffusion permet d'obtenir une large gamme de résistances carrées. Les paramètres constants sont les suivants :

- Prédépôt : durée : 10 min, avec un débit de  $POCl_3$  de 500 sccm et un débit de  $O_2$  de 400 sccm, soit un rapport de 1,25,
- Drive-in<sup>2</sup> : durée : variable, avec un débit de 1000 sccm de  $O_2$  distribué sur les deux débitmètres d'oxygène.

A mesure que la température augmente, le dopage augmente, ce qui se traduit par une diminution de la résistance carrée (figure 3.5). Ceci peut s'expliquer d'une part par le fait que le coefficient de diffusion et la solubilité limite augmentent avec la température. D'autre part, la quantité de verre de phosphore déposé lors de l'étape de prédépôt augmente : on passe de 30 nm (à 800°C) à 45 nm (à 850°C) pour une diffusion avec un recuit de 40mn (épaisseur obtenue par ellipsométrie). Ces différentes variations nous permettent d'obtenir des résistances carrées variant de 40 à 380  $\Omega/sq$ .

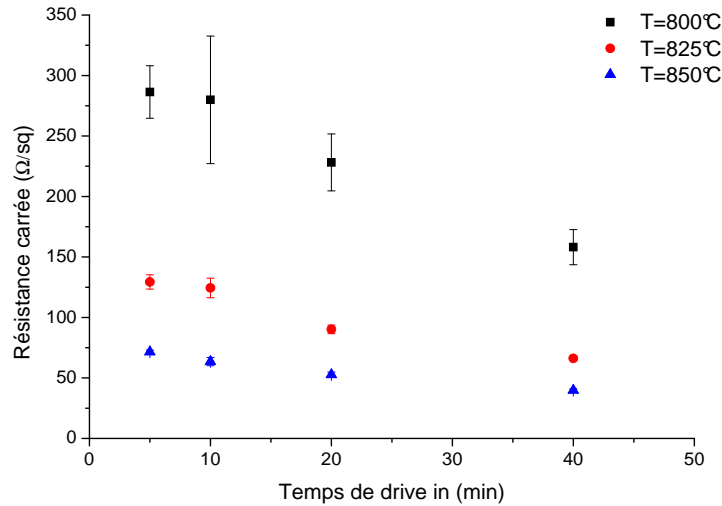


FIG. 3.5 – Variation de la résistance carrée de l'émetteur en fonction de la durée de drive in pour différentes températures de diffusion.

L'uniformité du dopage diminue fortement à 800°C. Il y a deux raisons à cette baisse : d'une part, il est connu qu'il est plus difficile de mesurer le dopage par la méthode des quatre pointes lorsque la résistance carrée est élevée [71]. D'autre part, plus la température diminue, plus l'uniformité du verre de phosphore déposé est affectée.

Le pourcentage de phosphore actif est représenté figure 3.6. Quand la température diminue, le pourcentage se rapproche des 100%. Diminuer la température permet donc de diminuer la zone morte. Cependant, les résistances carrées obtenues pour 800°C (supérieures à 150  $\Omega/sq$ ) ne satisfont pas les exigences du photovoltaïque.

Pour une température de 800°C, le pourcentage de phosphore actif dépasse 100%, ce qui signifie que le dopage après oxydation est inférieur à celui avant oxydation. Ceci n'est pas impossible : lors de cette étape, permettant la détermination du pourcentage de phosphore actif, la surface du silicium est consommée pour permettre la formation de l'oxyde thermique [72]. Par

<sup>2</sup>Nous appellerons « drive in » la seconde étape de la diffusion prolongation de l'étape de prédépôt, sans le  $POCl_3$ , mais avec une source en phosphore qui reste infinie (Annexe A)

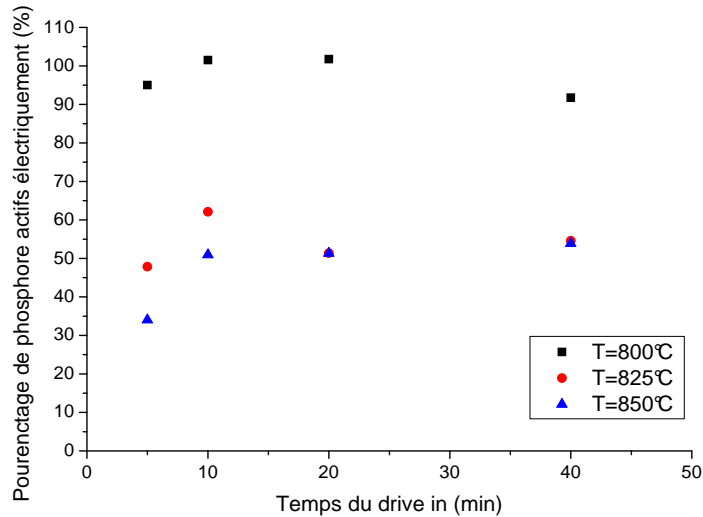


FIG. 3.6 – Variation du pourcentage de phosphore actif pour différentes températures en fonction du temps de drive in.

ce biais, les atomes de phosphore présents à la surface du silicium se retrouvent dans l'oxyde et ne participent pas à la conduction, ce qui entraîne la diminution du dopage après oxydation.

L'augmentation de la température entraîne donc une diminution de la résistance carrée ainsi que du pourcentage de phosphore actif.

### 2.2.2 Influence de la durée de diffusion

L'influence de la durée de diffusion est étudiée pour un temps de prédépôt fixe et un temps de drive-in variable.

Un temps de drive-in plus long permet une diminution de la résistance carrée (figure 3.5) et une augmentation du profil de concentration (figure 3.7). En effet, en considérant que le verre de phosphore déposé pendant le prédépôt est une source infinie, une durée de drive-in plus longue permet d'augmenter la quantité de phosphore introduite dans le silicium.

Cependant, si plus d'atomes de phosphore sont injectés, la probabilité de créer des précipités de phosphore augmente. C'est ce que nous constatons en observant la partie du profil de diffusion pour une concentration supérieure à  $N_e$  : une augmentation de la durée du drive-in élargit la taille de la zone morte (figure 3.7).

Ces résultats sont en contradiction avec les mesures du pourcentage de phosphores actifs à la même température (figure 3.6). Pour des durées de 20 et 40 minutes, le pourcentage de phosphore actif est stable. Une oxydation à 900°C pendant 30 minutes n'est pas suffisante pour que tous les précipités présents dans l'émetteur s'activent. Ainsi, la quantité activée pour 20 et 40 minutes après l'oxydation est la même, alors que la zone morte est pourtant plus élevée après 40 minutes de drive-in.

Cette technique est donc limitée à une certaine concentration en précipités, pour le budget thermique appliqué du moins.

L'observation du pourcentage d'atomes de phosphore actifs permet également de définir la durée minimale du drive-in. En effet, après 5 minutes de drive-in, nous remarquons une valeur plus faible du pourcentage. Cette durée trop courte laisse une grande partie des dopants en

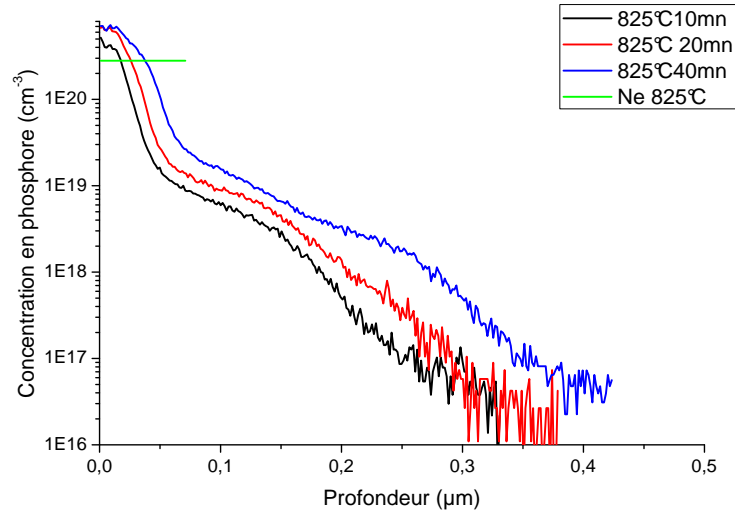


FIG. 3.7 – Profils SIMS obtenus à 825°C pour 3 temps différents de drive-in. La concentration  $N_e$  représente la concentration maximale en phosphore actif à 825°C.

interstitiel qui ne participent donc pas à la conduction. Le temps de drive-in doit donc être supérieur à 5 minutes. Dans la suite de l'étude, nous l'avons fixé à 20 minutes.

L'augmentation du temps de drive-in entraîne, comme pour la température, une diminution de la résistance carrée. Par contre, l'effet sur le pourcentage de phosphore actif est moindre, puisque ce dernier varie peu en fonction du temps de drive-in.

### 2.2.3 Influence du rapport $POCl_3/O_2$

Une autre solution pour minimiser la quantité de phosphore inactif est de diminuer celle présente dans le verre de phosphore déposé. La composition du verre de phosphore dépend de la quantité de  $POCl_3$  et d'oxygène (équation 3.1). Nous considérerons donc le rapport des gaz  $POCl_3/O_2$ .

Il est possible de jouer sur la quantité de  $POCl_3$  introduite par différentes manières : le débit de gaz porteur  $N_{2carrier}$ , la pression dans le barboteur, la température du  $POCl_3$ . Nous avons choisi de modifier la quantité de dopant introduite en faisant varier seulement  $N_{2carrier}$ . Par extension, nous appellerons donc débit de  $POCl_3$  le débit correspondant à  $N_{2carrier}$ .

Nous constatons expérimentalement une augmentation du dopage avec le rapport  $POCl_3/O_2$  (figure 3.8), ce qui rejoint les observations existantes dans la littérature [45, 73, 74]. Aux faibles rapports de gaz, la quantité en phosphore est insuffisante pour obtenir un verre de phosphore uniforme, ce qui entraîne une grande hétérogénéité du dopage.

La diminution de la résistance carrée n'est cependant pas continue. L'étude de l'influence du débit d'oxygène permet d'interpréter ces irrégularités. En effet, nous constatons que les variations de résistance carrée ne dépendent pas seulement du rapport des gaz, mais aussi du débit d'oxygène (figure 3.8).

En augmentant la quantité d'oxygène, plus de verre de phosphore est formé ce qui permet une augmentation du dopage. Cette supposition est confirmée par des mesures d'ellipsométrie : pour un débit 400 sccm de  $O_2$ , on dépose 25 à 30 nm de verre de phosphore. Lorsque la quantité de  $O_2$  augmente, l'épaisseur de verre de phosphore se stabilise autour de 30 nm pour des débits de 500 à 1500 sccm. Ceci peut donc expliquer que la variation de résistance carrée est moindre lorsque le débit de  $O_2$  dépasse 500 sccm. Dans ce cas, l'oxygène apporté est en excès et n'a donc

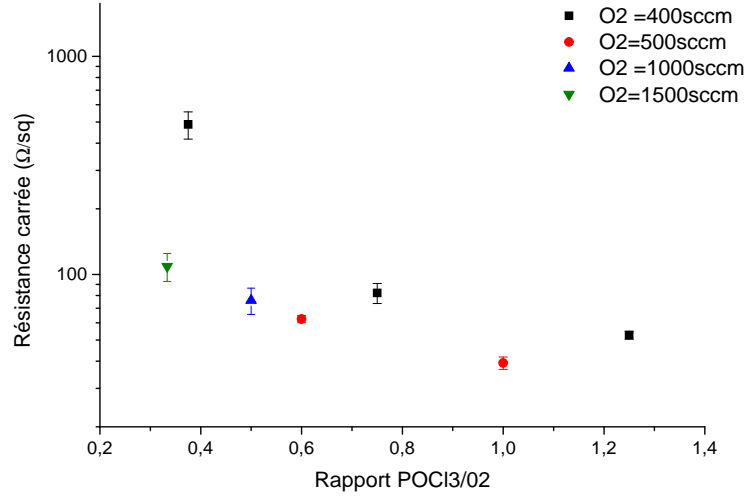
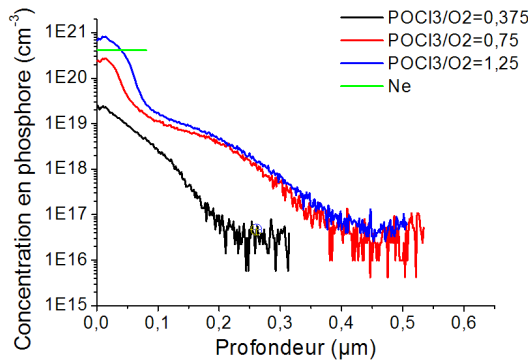


FIG. 3.8 – Variation de la résistance carrée en fonction du rapport des gaz  $POCl_3/O_2$  pour des débits d'oxygène différents.

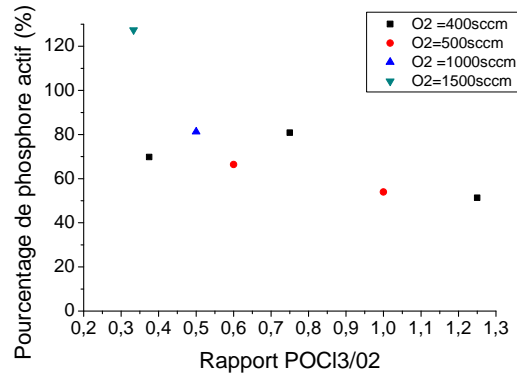
plus d'effet sur la formation de verre de phosphore.

De plus, l'oxygène permet une meilleure diffusion du phosphore (Oxygen Enhanced Diffusion - voir paragraphe 5.2) : le dopage est donc plus élevé quand on introduit plus d'oxygène.

Le rapport  $POCl_3/O_2$  a aussi un impact sur les profils de concentration (figure 3.9(a)) : une diminution du rapport des gaz entraîne une diminution de la profondeur de jonction ainsi que de la concentration en surface.



(a) Profils SIMS obtenus pour 3 rapports de gaz différents. Le débit d'oxygène est fixé à 500 sccm.



(b) Evolution du pourcentage de phosphores actifs en fonction du rapport des gaz. On considère dans ce graphe le rapport des gaz ainsi que le débit de  $O_2$ .

FIG. 3.9 – Evaluation de la taille de la zone morte par deux méthodes différentes.

Pour des rapports 0,375 et 0,75, la concentration en surface en phosphore reste en dessous de la concentration limite en charges. Il n'y aurait donc pas de précipités pour des concentrations au moins en dessous de 0,75. Une fois de plus, la détermination du pourcentage de phosphore actif va à l'encontre de cette observation : pour ces deux rapports, ce pourcentage devrait être supérieur ou égal à 100% et ce n'est pas le cas (figure 3.9(b), carrés noirs).

Une explication possible est que des atomes de phosphore en position interstitielle, qui ne

sont pas visibles sur le profil SIMS, sont réactivés après l'oxydation.

La figure 3.9(b) permet également de comparer l'évolution du pourcentage d'atomes de phosphore actifs en fonction du débit des gaz. La tendance globale est logique : plus le rapport des gaz croît, plus le pourcentage diminue, traduisant l'enrichissement en phosphore inactif. Passer de 400 à 500 sccm n'entraîne pas une grande modification du pourcentage ; la variation est linéaire. Ces résultats ont déjà été observés dans la littérature, dans le cas d'une diffusion dans un four atmosphérique. La baisse du pourcentage en phosphore actif est dans ce cas due à l'augmentation du débit de  $POCl_3$  [45, 75].

Les résultats obtenus pour des débits d'oxygène supérieurs à 1000 sccm sont intéressants. En effet, une augmentation du débit d'oxygène entraîne une amélioration du pourcentage de phosphore actif, qui dépasse 100% pour 1500 sccm. L'ajout d'oxygène entraîne une réduction de la zone morte, comme constaté par Negrini *et al.* [75]. De plus, les résistances carrées obtenues pour des débits de 1000 sccm sont acceptables, se situant autour de  $70 \Omega/\text{sq}$ .

Dans le cas où le dopage n'est pas suffisant, mais où la zone morte est plus faible, le même rapport des gaz pourra être conservé, tout en augmentant le temps de diffusion. En effet, comme le constatent Choulal *et al.* [76], pour une même résistance carrée, on obtient des résultats meilleurs lorsque le rapport des gaz est plus faible. Il serait donc possible d'appliquer cette méthode aux faibles rapports des gaz.

L'augmentation du rapport  $POCl_3/O_2$  entraîne donc une diminution de la résistance carrée, ainsi que du pourcentage de phosphore actif. Nous avons également remarqué l'influence du débit d'oxygène, qui permet une augmentation du pourcentage de phosphore actif lorsque ce dernier est plus élevé.

#### 2.2.4 Intérêt de l'étape de préoxydation

Dans le but de réduire la zone morte, une étape de préoxydation avant la diffusion est utilisée. La formation d'un oxyde thermique à la surface du silicium avant la diffusion peut en effet diminuer la taille de cette zone, comme le montre la figure 3.10.

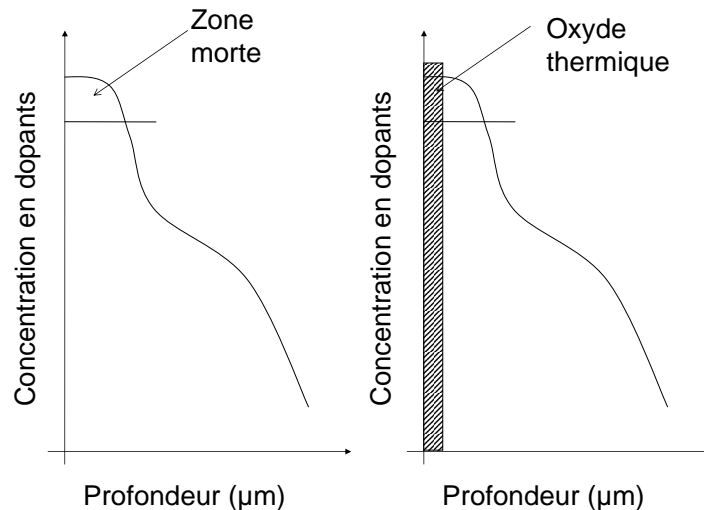


FIG. 3.10 – Principe de l'introduction de la préoxydation

Plus la durée de cette étape d'oxydation augmente, plus l'épaisseur de l'oxyde thermique va être élevée. Nous travaillons pour cette étude à une température de  $850^\circ\text{C}$ . Le temps de prédépôt

est de 10 minutes alors que celui du drive-in est de 20 minutes. Le rapport des gaz reste fixé à 1,25.

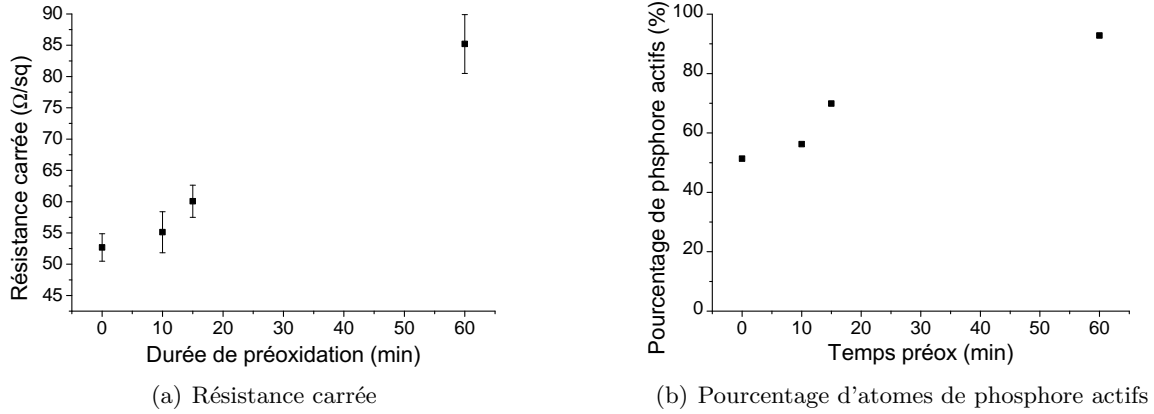


FIG. 3.11 – Variation de la résistance carrée et du pourcentage d'atomes de phosphore actifs en fonction de la durée de préoxydation.

La formation de l'oxyde thermique entraîne une diminution du dopage (figure 3.11(a) et figure 3.12). Quand le temps de préoxydation augmente, la résistance carrée augmente ; le comportement du dopage est linéaire.

Les profils SIMS permettent également d'observer une diminution de la taille de la zone morte à mesure que le temps de préoxydation croît. On s'attend donc à avoir une augmentation du pourcentage d'atomes de phosphore actifs pour une durée de préoxydation plus élevée, ce qui est vérifié sur la figure 3.11(b)

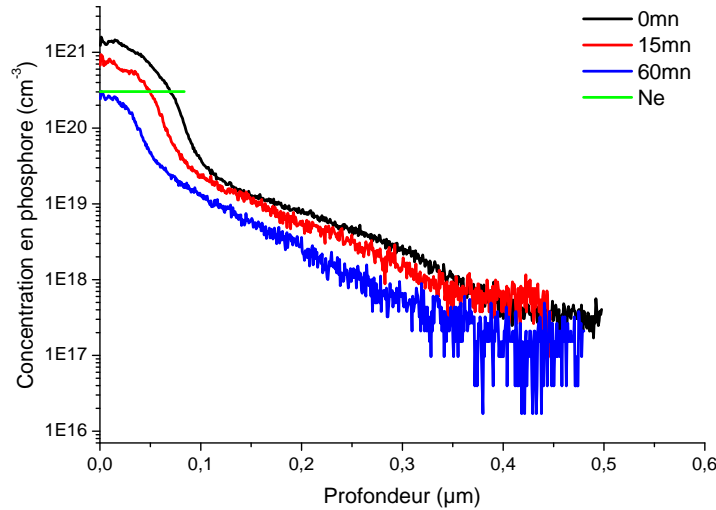


FIG. 3.12 – Profils SIMS obtenus pour 3 temps de préoxydation différents.

Une préoxydation de 60 minutes élimine presque totalement la présence de phosphore inactif, ce qui est confirmé par le profil SIMS, où la concentration en surface est inférieure à  $N_e$ . De plus, la présence de phosphore interstitiel est moindre comparé à ce qui avait été observé pour une diminution du rapport des gaz (figure 3.9(b)).



Enfin, nous avons effectué une préoxydation de 15 minutes, avec un débit d'oxygène de 2000 sccm au lieu de 1000 sccm utilisé généralement. Nous observons une légère augmentation de la résistance carrée (de 60 à 66  $\Omega/\text{sq}$ ). Le pourcentage de phosphore actif augmente légèrement, soit 67% pour un débit de 2000 sccm contre 60% pour 1000 sccm.

L'ajout d'une étape de préoxydation permet donc une diminution de la résistance carrée ainsi que de la taille de la zone morte.

## 2.3 Bilan et conclusion

Nous avons pu optimiser le dopage pour qu'il soit dans les gammes généralement utilisées pour les applications photovoltaïques. Nous avons de plus réalisé une étude systématique de l'influence des paramètres de diffusion, cette étude n'ayant pas été effectuée jusqu'alors pour le four Lydop.

Nous avons également évalué les effets de la variation des paramètres de diffusion sur la taille de la zone morte. La technique SIMS permet d'avoir une idée très précise de la taille de la zone morte mais cette méthode est cependant relativement lourde mettre en oeuvre. L'utilisation du rapport des résistances carrées permet une bonne analyse de la taille de la zone morte tout en étant aisé.

L'interprétation du pourcentage d'atomes de phosphore actifs doit cependant être prise avec précaution. En effet, il n'est pas toujours possible de relier directement l'augmentation de ce pourcentage à la disparition des précipités. Les atomes de phosphore interstitiel ont aussi un rôle dans l'évolution de ce rapport. De plus, nous avons remarqué qu'il n'était pas possible de tirer d'information de ce pourcentage lorsque la résistance carrée est trop élevée. Enfin, dans certains cas, une oxydation à 900°C n'est pas suffisante pour activer tous les dopants restés inactifs lors de la diffusion. Une oxydation supérieure à 1000°C serait plus adaptée [45, 75].

Nous proposons de comparer notre méthode à celle de Bentzen *et al.* [77, 78]. Ils ont montré que la résistance carrée est dominée par les profondeurs du plateau du profil de diffusion. Ce plateau, apparent pour les fortes concentrations (Chapitre 1, paragraphe 5.1.3) est traduit dans nos résultats par la concentration  $N_e$ .

La figure 3.13 compare la courbe obtenue par Bentzen *et al.* et les valeurs expérimentales de conductance (ou de résistance carrée) issues de notre étude. Les profondeurs du plateau obtenues sur nos échantillons sont en adéquation avec la théorie de Bentzen *et al.*.

Pourquoi ne pas utiliser cette méthode pour évaluer la présence de phosphore inactif? Nous pouvons en effet supposer que la majorité des atomes de phosphore inactifs, sous forme de précipités, est présente au dessus du plateau (soit au dessus de la solubilité limite).

Cependant, cette méthode ne peut pas être appliquée à n'importe quel émetteur. Nous avons par exemple constaté qu'une préoxydation de 60 minutes n'entraînait pas l'apparition d'un plateau. Or, si l'on reporte le dopage obtenu pour cet émetteur (85  $\Omega/\text{sq}$ ), on en déduit un plateau profond de 38 nm. Bentzen *et al.* ont démontré la validité de leur modèle pour des variations de température; mais nous ne constatons ici que cette méthode reste peu adaptée aux émetteurs faiblement dopés.

L'efficacité de différents paramètres de diffusion sur la zone morte est démontrée, pour des valeurs de résistances carrées utilisées dans le photovoltaïque. La figure 3.14 récapitule les variations du pourcentage d'atomes de phosphore actifs en fonction de la résistance carrée, pour les trois paramètres majeurs : temps/température, rapport des gaz, et temps de préoxydation.

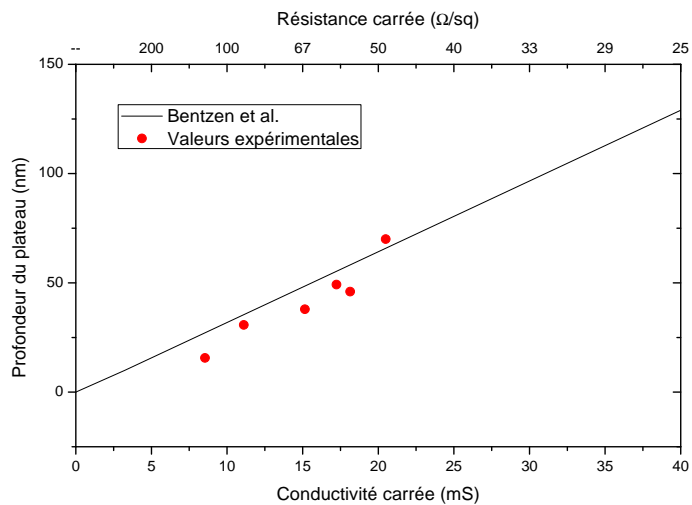


FIG. 3.13 – Profondeur du plateau en fonction de la conductance carrée : comparaison de nos valeurs expérimentales avec le modèle proposé par Bentzen *et al.* [77, 78].

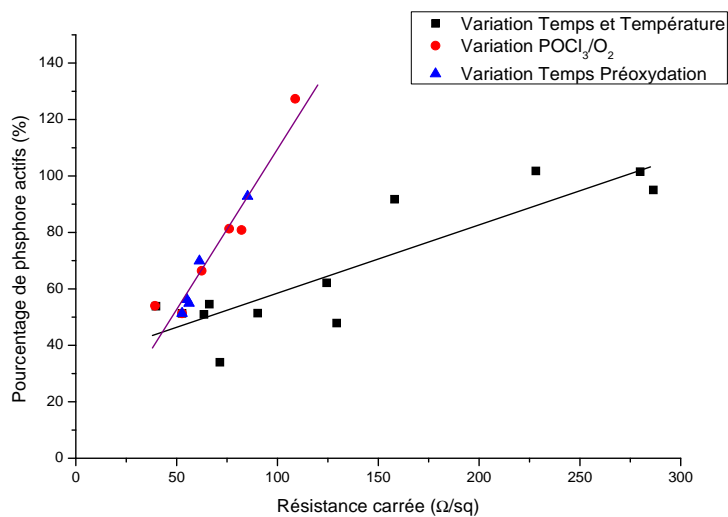


FIG. 3.14 – Variation du pourcentage d'atomes de phosphore actifs en fonction de la résistance carrée, présentée pour les différents paramètres de l'étude : temps/température (carrés noirs), rapport des gaz (ronds rouges) et temps de préoxydation (triangles bleus).

Deux tendances se dessinent. Temps et température ont peu d'influence sur la concentration en phosphore actif. En revanche, le rapport des gaz et la préoxydation ont un impact important. La préoxydation a le même effet qu'une gravure chimique de l'émetteur après diffusion, proposée par différents auteurs [79, 80, 81]. Son avantage est de ne pas nécessiter d'étape chimique supplémentaire.

Ces différents travaux ont permis d'appréhender la diffusion du phosphore à basse pression via le four Lydop. Elle donne un panel d'émetteurs, de différents dopages et avec des tailles de zone morte plus ou moins élevées. Avant de réaliser des cellules, nous allons évaluer les effets que peuvent avoir certains des paramètres étudiés sur la qualité électronique de l'émetteur, via l'étude de sa passivation.

### 3 Passivation de l'émetteur

L'émetteur est une zone sujette aux recombinaisons en raison de son dopage élevé. Nous avons de plus mis en évidence dans la partie précédente le fait que l'émetteur pouvait contenir des zones mortes.

L'ajout d'une couche de passivation à la surface de l'émetteur permet de diminuer les recombinaisons en surface et nous le verrons, dans l'émetteur. Cette couche de passivation est également utilisée comme couche anti-reflet. Dans la majorité des cas, elle est constituée de nitrure de silicium hydrogéné  $SiN_x : H$ <sup>3</sup>. Le SiN possède un caractère passivant de surface et de volume, souvent expliquée par le fait que la couche, riche en hydrogène, relâche ce dernier dans le matériau, permettant ainsi l'occupation des liaisons pendantes en surface et en volume.

De nombreuses études ont été effectuées pour comprendre et mieux appréhender la passivation via l'hydrogène. En particulier, il a été constaté une amélioration significative de la durée de vie après un traitement thermique suivant le dépôt de la couche anti-reflet. L'intérêt d'un traitement thermique post dépôt prend sa source dans le procédé de fabrication d'une cellule solaire dans son ensemble. Il permet la formation des contacts métalliques, la création de champ de surface arrière et une meilleure soudabilité des contacts [82, 83].

Un retour à l'état de l'art permet une meilleure compréhension des mécanismes permettant le relâchement et la diffusion de l'hydrogène dans le matériau. Nous verrons ensuite l'effet des paramètres de diffusion sur la passivation de l'émetteur et nous évaluerons l'effet du recuit sur la passivation de l'émetteur.

#### 3.1 Etat de l'art sur la passivation de l'émetteur par le nitrure de silicium hydrogéné

Les travaux de compréhension de l'hydrogénation sont basés sur l'observation des effets du recuit thermique sur la passivation [82, 84, 85]. Ils peuvent être séparés en deux problématiques :

- quel est l'effet de la composition de la couche sur la passivation ?
- quel est le comportement de l'hydrogène lors de sa diffusion dans le silicium ?

Dans l'industrie photovoltaïque, le nitrure est obtenu par dépôt PECVD, à partir de silane et d'ammoniac. Nous considérons ici les effets de la composition du nitrure sur la passivation.

Les auteurs s'accordent à dire que ce n'est pas forcément une quantité élevée d'hydrogène présente dans la couche qui va garantir une bonne passivation, que ce soit pour la passivation de la surface (émetteur compris) [86] ou du volume [87]. Le relâchement optimal de l'hydrogène

<sup>3</sup> $SiN_x : H$  sera abrégé SiN et nous parlerons de nitrure plutôt que de nitrure de silicium hydrogéné.

dépend de la composition de la couche. C'est un nitrure dense, contenant une quantité élevée de liaisons Si-N (riche en azote), qui permet de passiver le mieux les défauts après recuit. En effet, cette composition permet un dégagement suffisant de l'hydrogène après recuit [88, 89].

L'hydrogène pénétrant en faible quantité dans le silicium, il est difficilement détectable par des mesures quantitatives directes (SIMS par exemple). Son effet passivant peut donc facilement être remis en question [90, 91]. De plus, il est important de comprendre les mécanismes de diffusion de l'hydrogène à l'échelle microscopique : comment l'hydrogène diffuse-t-il hors de la couche de nitrure hydrogénée ? par quels mécanismes diffuse-t-il dans le substrat ?

L'hydrogène présent dans la couche de nitrure peut être sous deux formes : moléculaire ou atomique. Pour pouvoir diffuser dans le substrat et jouer son rôle passivant, il est nécessaire à l'hydrogène de se dissocier, ou de former des complexes (avec des lacunes par exemple). L'utilisation du dépôt par plasma endommage la surface, ce qui permet d'augmenter l'efficacité de diffusion de l'hydrogène ; une surface endommagée permet une augmentation de la solubilité limite de l'hydrogène et améliore la capacité de dissociation de l'hydrogène moléculaire [92, 93].

Un fois l'hydrogène dans le substrat, celui-ci diffuse sous forme atomique et ionique ou associé à des complexes. Alors que l'hydrogène devrait théoriquement mettre quelques minutes à diffuser à travers l'épaisseur entière du substrat, il met en pratique de 30 à 60 minutes. Ce phénomène s'explique par le piégeage de l'hydrogène par différents défauts dans le matériau [92, 94, 95]. Ainsi, le type de matériau, sa qualité, ainsi que les différentes étapes du procédé de fabrication, vont avoir un effet sur la diffusion de l'hydrogène [57, 92, 96, 97, 98].

Cependant, peu d'études portent sur :

- l'effet des paramètres de diffusion sur la passivation de l'émetteur. Généralement, lorsque la passivation de l'émetteur est étudiée, les résultats ne mettent pas en valeur les paramètres de diffusion mais plutôt ceux utilisés lors du dépôt de la couche de passivation [14, 86].
- la passivation de l'émetteur suite au recuit des contacts (dans l'état de l'art, la majorité des études portent sur la passivation du substrat)

Nous allons donc aborder ces deux sujets dans les parties suivantes.

### 3.2 Effet des paramètres de diffusion sur la passivation de l'émetteur

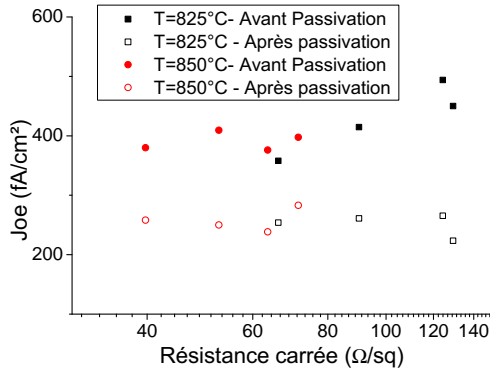
L'optimisation de la formation de l'émetteur nous a permis d'obtenir un éventail d'émetteurs, de différentes concentrations en surface, profondeurs et contenant plus ou moins de précipités en surface. Afin de compléter cette étude, nous allons évaluer ici la qualité passivante de l'émetteur.

Des structures  $n^+pn^+$  sont utilisées, formées à partir de wafers Fz de type P très faiblement dopé ( $\rho > 500 \Omega.cm$ ). Le faible dopage de la base permet de s'affranchir des recombinaisons dans cette dernière. Ces structures sont les mêmes que celles utilisées lors de l'étude de l'influence des paramètres sur le dopage et la taille de la zone morte.

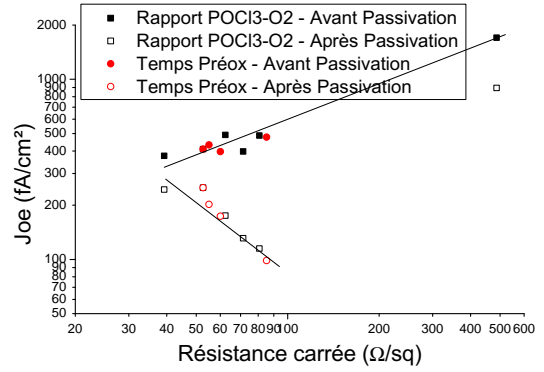
La diffusion est effectuée sur un wafer 4" dont la moitié est conservée pour l'étude sur la passivation. Après diffusion et retrait du verre de phosphore, nous effectuons un nettoyage CARO (10 minutes dans une solution de  $H_2O_2$ , 1 : 1, suivi d'une désoxydation au HF 2%). Puis, une couche standard de nitrure ( $n \approx 2$ ,  $e \approx 77$  nm) est déposée sur les deux faces des échantillons. Nous effectuons enfin un recuit RTA à 650°C pendant 60 secondes.

L'évaluation de la passivation de l'émetteur est effectuée par mesure du courant de saturation de l'émetteur, image des recombinaisons. La mesure est effectuée par la méthode QSSPC [99] (voir annexe C). Un quart de l'échantillon est conservé pour une mesure du courant de saturation de l'émetteur avant le dépôt de la couche passivante, alors que l'autre quart est utilisé pour mesurer le  $J_{oe}$  après passivation.

Les figures 3.15(a) et 3.15(b) présentent les résultats obtenus pour les quatre paramètres sur lesquels nous avons travaillé : la température, le temps de drive in, le rapport des gaz et le temps de préoxydation.



(a) Emetteurs dont le temps de drive in varie de 10 à 40 minutes, et la température de 825 à 850°C.



(b) Emetteurs formés avec des rapports de gaz  $POCl_3/O_2$  ou des temps de préoxydation différents.

FIG. 3.15 – Variation du courant de saturation en fonction de la résistance carrée. Le recuit du nitrure permettant la passivation est effectué à 650°C 60 secondes.

Dans les deux cas, nous constatons que le  $J_{oe}$  est plus élevé sans passivation que avec passivation. Cette variation convient à la théorie que nous avons abordée dans le chapitre 2 : lorsque la surface n'est pas recouverte d'une couche passivante, les recombinaisons en surface sont plus influentes sur les recombinaisons. L'émetteur a alors peu d'effet sur la passivation.

En revanche, les résultats obtenus lorsque la surface est recouverte de nitrure sont différents selon les paramètres de diffusion. Lorsque le temps de drive ou la température varie (figure 3.15(a)), le  $J_{oe}$  reste constant quelque soit le dopage. Par contre, nous assistons à une diminution du  $J_{oe}$  quand la résistance carrée augmente pour une variation du temps de préoxydation ou du rapport  $POCl_3/O_2$ . Dans ce cas, la passivation est gouvernée par la qualité de l'émetteur.

Lors de l'explication de la signification physique du courant de saturation de l'émetteur (Chapitre 2), nous avons vu que le  $J_{oe}$  est inversement proportionnel au dopage effectif. Il est d'ailleurs communément admis que le courant de saturation est inversement proportionnel à la concentration en surface [42, 100].

Dans le cas expérimental, la variation de température entraîne un changement de la concentration en surface. Or, le courant de saturation n'est pas atteint par la modification de la concentration en surface : les valeurs obtenues à 825°C sont similaires à celles à 850°C (figure 3.15(a)).

Le temps de drive-in ne modifie pas non plus le courant de saturation. La différence majeure obtenue sur le profil de diffusion lorsque le temps de drive est modifié est une augmentation de la profondeur du profil (figure 3.7). La profondeur du plateau est donc modifiée. Or, Nguyen et al. soulignent que la profondeur du plateau contribue à 95% dans le courant de saturation de l'émetteur [101]. Nous n'observons pas d'effet du temps de drive in sur la passivation de l'émetteur.

Lorsque le temps de préoxydation ou le rapport  $POCl_3/O_2$  varient, l'amélioration de la capacité de l'émetteur est plus probante. Dans ce cas, l'émetteur joue bien un rôle de plus en plus passivant quand le dopage diminue (figure 3.15(b)). Pourtant, dans ce cas, la modification de ces deux paramètres entraîne également un changement de la concentration en surface et de la profondeur du plateau. Quel est donc le facteur qui limite le courant de saturation de l'émetteur ?

Les observations expérimentales ne sont pas toujours en accord avec la littérature quand la présence de la zone morte et des précipités qui l'accompagnent n'est pas utilisée pour les calculs analytiques. Les auteurs considèrent uniquement les recombinaisons Auger et les effets de courbures de bandes dus aux forts dopages. Les précipités ont-ils une influence significative sur les recombinaisons dans l'émetteur ?

Afin de répondre à cette question, la variation du courant de saturation de l'émetteur en fonction du pourcentage de phosphore actif est tracée figure 3.16. Nous avons conclu lors de l'optimisation de la formation de l'émetteur que le temps de préoxydation et le rapport  $POCl_3/O_2$  permettaient une diminution de la zone morte plus efficace que la température ou le temps de drive in. Le pourcentage de phosphore actif permet d'évaluer la présence de précipités. Il est donc intéressant de la comparer au courant de saturation de l'émetteur.

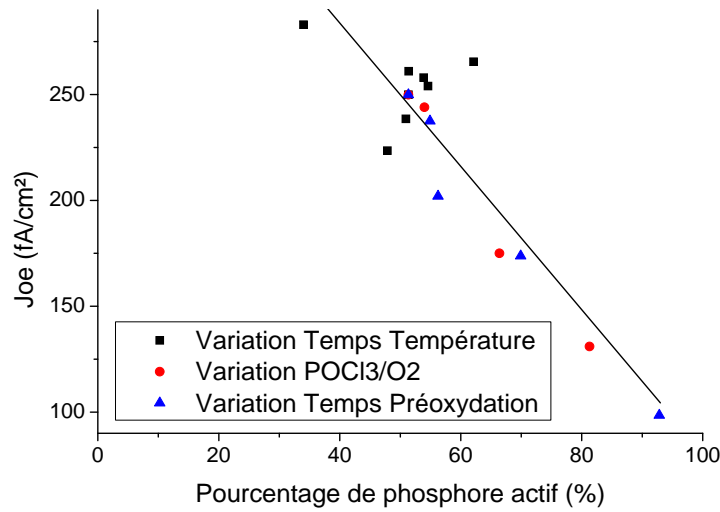


FIG. 3.16 – Variation du courant de saturation en fonction du pourcentage de phosphore actif, pour les paramètres de diffusions suivants : température, temps de drive, rapport  $POCl_3/O_2$  et temps de préoxydation.

Les tendances des valeurs indiquent un résultat très intéressant : le courant de saturation de l'émetteur est inversement proportionnel au pourcentage d'atomes de phosphore actifs. La présence de précipités a donc un effet non négligeable sur la capacité recombinante de l'émetteur. Les paramètres de diffusion permettant de limiter la zone morte sont donc à préférer pour obtenir une meilleure passivation de l'émetteur.

La concentration en surface et la profondeur du plateau ne sont donc pas les seuls paramètres à prendre en compte lorsqu'on cherche à optimiser le dopage. Il faut également considérer la zone morte présente à la surface de l'émetteur.

### 3.3 Effet du recuit du nitrure sur la durée de vie et le dopage de l'émetteur

Nous nous focalisons ici sur l'effet du recuit sur l'émetteur. Le but premier de l'étude était de simuler le recuit des contacts, afin d'observer ses effets sur la qualité de l'émetteur, via la mesure de durée de vie. Le recuit est celui typiquement appliqué pour le recuit des contacts au laboratoire.

La figure 3.17 présente le profil de consigne en température généralement utilisé pour ce type de recuit. Le premier plateau est gardé fixe, à  $350^\circ\text{C}$  pendant 30 secondes. Le deuxième est à  $650^\circ\text{C}$  pendant 30 secondes, mais la température de ce plateau sera modifiée au cours de l'étude.

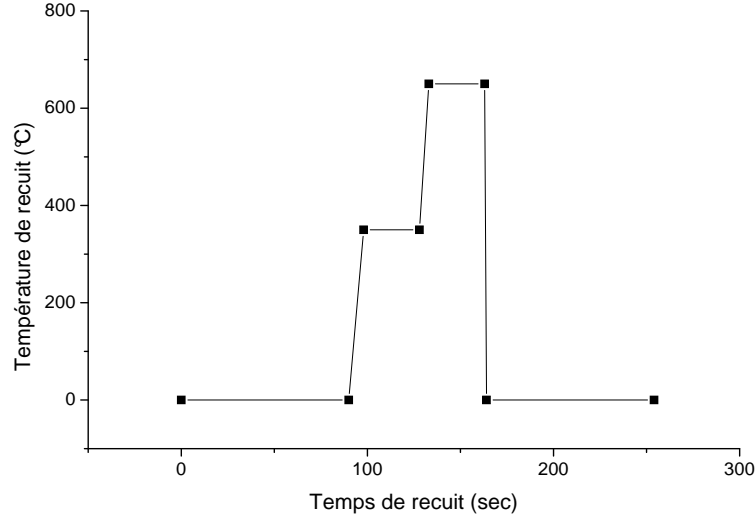


FIG. 3.17 – Profil standard de recuit RTA

Nous avons constaté une influence importante de la température de recuit sur la durée de vie effective des échantillons (figure 3.18). Nous proposons ici de décomposer cette influence en deux mécanismes : le premier lié à la variation de la résistance carrée de l'émetteur, le deuxième à sa passivation proprement parlé.

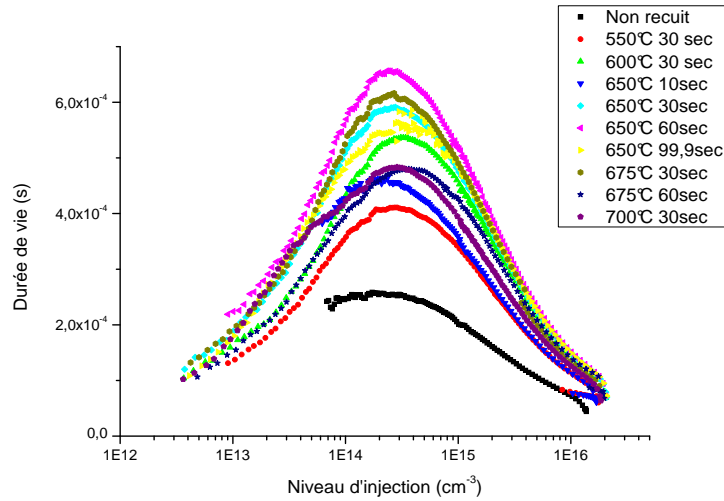


FIG. 3.18 – Durée de vie en fonction du niveau d'injection pour différents temps et températures de recuit RTA

### 3.3.1 Influence du recuit du nitrure sur la résistance de l'émetteur

Les échantillons utilisés sont des échantillons Cz de type P, de résistivité 7-9  $\Omega.cm$  ayant subi une diffusion Lydop, menant à un émetteur dopé n de 55  $\Omega/sq$ . Une couche de nitrure "standard" (épaisseur 77nm, indice  $\approx 2$ ) est ensuite déposée sur les deux faces.

Des recuits thermiques rapides sont effectués, à différentes températures et différents temps.

La résistance carrée est alors à nouveau mesurée et nous observons des variations présentées figures 3.19(a) et 3.19(b).

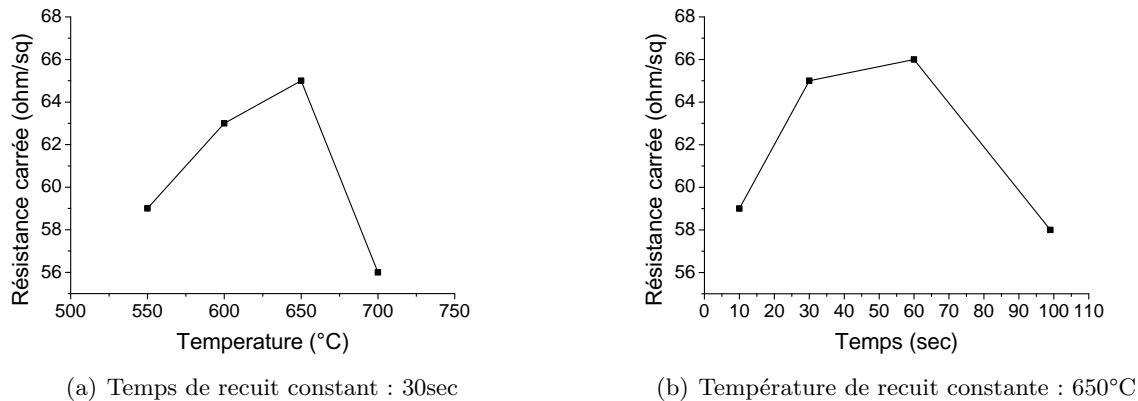


FIG. 3.19 – Variation de la résistance carrée en fonction de la température (a) et du temps de recuit (b)

Il existe une condition de recuit optimale qui mène à un maximum de résistance carrée. Dans ce cas, la résistance carrée est 20% plus élevée que lorsque que l'échantillon n'a pas subi de recuit. Plusieurs hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer cette variation.

**Modification du profil de dopage :** Cette supposition implique que la température et la durée de recuit permettent la diffusion du phosphore hors du silicium, ou plus profondément dans le substrat. Or, le coefficient de diffusion aux intervalles de température utilisés n'est pas suffisamment élevé pour induire une redistribution du dopant [18].

**Activation/Désactivation de dopant interstitiel ou précipité :** La diffusion du phosphore entraîne la création de précipités, ainsi que d'atomes de phosphore en position interstitielle, qui ne participent pas au transport des charges : ils ne sont pas actifs électriquement. Nous pouvons donc supposer que certains atomes inactifs sont activés par le recuit. A l'inverse, un atome en position substitutionnelle peut se retrouver en position interstitielle, et ne plus participer à la conduction.

Afin de vérifier ce point, des recuits équivalents en température ont été effectués sur des échantillons non recouverts de nitrure. La résistance carrée ne varie alors que de 1,5% au maximum.

La variation de dopage ne peut donc pas être due à une activation, ou désactivation des atomes de phosphore, du moins dans l'intervalle de température où nous travaillons.

**Désactivation du dopant par l'hydrogène :** Le nitrure peut se comporter comme une source d'hydrogène. Chang *et al.* ont montré que l'hydrogène peut passiver les atomes de phosphore, en formant des complexes P-Si-H [102]. Cette source de passivation est activée à partir de 400°C [86] et pendant le refroidissement, l'hydrogène qui se trouve dans l'émetteur réagit avec le phosphore, formant alors les complexes P-Si-H. Ce complexe entraîne la désactivation du phosphore associée à une augmentation de la résistance carrée, comme le montrent les figures 3.19(a) et 3.19(b).

Puis, lorsque la température de recuit est trop élevée, l'hydrogène diffuse plus profondément dans le substrat et se dissocie des atomes de phosphore. Ceci résulte en une diminution de la résistance carrée.

Fukata *et al.* ont également mentionné la présence de "plaquettes" (ang. platelets) d'hydrogène qui entraîne une augmentation d'hydrogène [103]. Nous n'avons pas vérifié la



présence ou non de ces plaquettes. Cependant, nous pouvons supposer que leur présence n'entraînerait pas une augmentation de 20% de la résistance carrée.

Afin de confirmer ces hypothèses, nous avons évalué la quantité d'hydrogène présent dans l'émetteur. Si l'on suppose que l'hydrogène est à l'origine de la désactivation du phosphore, la quantité d'hydrogène  $[H]$  correspond donc à la variation de la concentration en phosphore actif vaut :

$$[H] = N_{e,AvR} - N_{e,ApR} \quad (3.6)$$

où  $[H]$  est la concentration en hydrogène (en  $cm^{-3}$ ),  $N_{e,AvR}$  est la concentration en phosphore avant le recuit (en  $cm^{-3}$ ) et  $N_{e,ApR}$  la concentration en phosphore après le recuit (en  $cm^{-3}$ ).

La concentration en dopant  $N_{e,AvR}$  peut être évaluée à partir de données de Solmi *et al.*, pour une température donnée. Il reste donc à déterminer  $N_{e,ApR}$ . Pour cela, nous allons utiliser la détermination de la résistance carrée. En effet, la résistance carrée est définie par [18] :

$$R_{sq} = \left( \int_0^w q N_e(x) \mu_e(x) dx \right)^{-1} \quad (3.7)$$

Dans le cas d'un émetteur fortement dopé, la résistance carrée est surtout influencée par la largeur du plateau du profil de dopage [78]. Nous supposons donc que la profondeur de jonction  $w$  (en cm) équivaut à la profondeur du plateau  $d$ . Dans ce cas, nous pouvons également supposer que la concentration en charges participant à la conduction  $N_e(x)$  est constante, équivalente à la concentration du plateau. Enfin, la mobilité  $\mu_e(x)$  (en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) peut être considérée comme constante, puisqu'elle dépend de la concentration  $N_e$  (nous supposons là que la zone morte n'a pas d'effet sur la mobilité). La relation entre la mobilité et le dopage est issue du travail de Masetti *et al.* [104]. L'équation 3.7 devient alors :

$$R_{sq} = \frac{1}{q N_e \mu_e d} \quad (3.8)$$

La différence de résistance carrée avant et après recuit, que nous obtenons facilement d'un point de vue expérimental, devient alors :

$$\Delta R_{sq} = \frac{1}{q N_{e,AvR} \mu_{e,AvR} d} - \frac{1}{q N_{e,ApR} \mu_{e,ApR} d} \quad (3.9)$$

Apparaît dans cette équation  $N_{e,ApR}$ , qu'il faut déterminer afin d'évaluer la concentration en hydrogène  $[H]$ .

A 850°C, température de diffusion de l'émetteur, la concentration en surface, que nous pouvons assimiler à la concentration du plateau avant le recuit  $N_{e,AvR}$  est d'environ  $3.10^{20} cm^{-3}$ . La mobilité  $\mu_{e,AvR}$  est alors de  $48,4 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  à cette concentration.

La profondeur du plateau  $d$  est évaluée à partir des données de Bentzen *et al.*, pour une résistance carrée donnée. Nous supposons que le profil de diffusion n'est pas modifié par le recuit. La profondeur de plateau pour un émetteur de  $55 \Omega/sq$  est d'environ 57 nm.

Il ne reste donc qu'à déterminer  $N_{e,ApR}$  et  $\mu_{e,ApR}$ . Nous avons utilisé une résolution graphique, ces deux paramètres étant dépendants l'un de l'autre.

Le tableau 3.2 donne les résultats obtenus pour les différentes températures de recuit.

Le calcul effectué à partir de considérations théoriques nous amène à une concentration en hydrogène dans l'émetteur dépassant  $10^{19} cm^{-3}$ . Est-ce cohérent avec les données déjà obtenues

Température de recuit	$R_{sq}$	$\Delta R_{sq}$	$[H]$	$[H]_S$
550 °C	59 $\Omega/sq$	-4 $\Omega/sq$	$3,6 \cdot 10^{19} cm^{-3}$	$2 \cdot 10^{14} cm^{-2}$
600 °C	63 $\Omega/sq$	-8 $\Omega/sq$	$6,2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{14} cm^{-2}$
650 °C	65 $\Omega/sq$	-10 $\Omega/sq$	$7,3 \cdot 10^{19} cm^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{14} cm^{-2}$
700°C	56 $\Omega/sq$	-1 $\Omega/sq$	$1 \cdot 10^{19} cm^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{13} cm^{-2}$

TAB. 3.2 – Concentration en hydrogène correspondant à la désactivation de phosphore pour 4 températures de recuit différentes.

dans la littérature? Généralement, la quantité d'hydrogène est déterminée sur des épaisseurs plus grande; la source d'hydrogène peut être la même que dans notre cas, mais l'hydrogène s'étend beaucoup plus. Afin de pouvoir comparer, nous ramenons la concentration en hydrogène à une concentration surfacique.

Kleekajai *et al.* mesurent ainsi une concentration de  $1,4 \cdot 10^{15} cm^{-3}$  sur une profondeur de 140  $\mu m$  (pour un recuit à 800°C pendant 1 sec.) ce qui nous mène à une concentration surfacique de  $2 \cdot 10^{13} cm^{-2}$  [95]. Sopori *et al.* obtiennent une concentration surfacique de  $3,5 \cdot 10^{14} cm^{-2}$  (concentration de  $5 \cdot 10^{16} cm^{-3}$  sur 70  $\mu m$ , avec un recuit à 800°C pendant 0,1sec) [97].

Les concentrations surfaciques obtenues dans notre cas, soit sur une profondeur de 57 nm sont données dans le tableau 3.2. Elles sont dans le même ordre de grandeur que celles de la littérature.

Afin de confirmer ces observations, des mesures SIMS de phosphore et d'hydrogène ont été effectuées. La figure 3.20 représente les résultats obtenus pour l'échantillon recuit à 650°C pendant 60 secondes. La calibration de l'hydrogène étant difficile, elle n'a pas été effectuée. L'ordonnée représente donc l'intensité mesurée, équivalente aux concentrations de l'hydrogène et de phosphore. L'abscisse donne le temps de mesure, équivalant à la profondeur. Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur, il faut savoir que la limite de résolution du SIMS de l'INL est de  $2 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ . Le profil observé est donc supérieur à cette concentration limite.

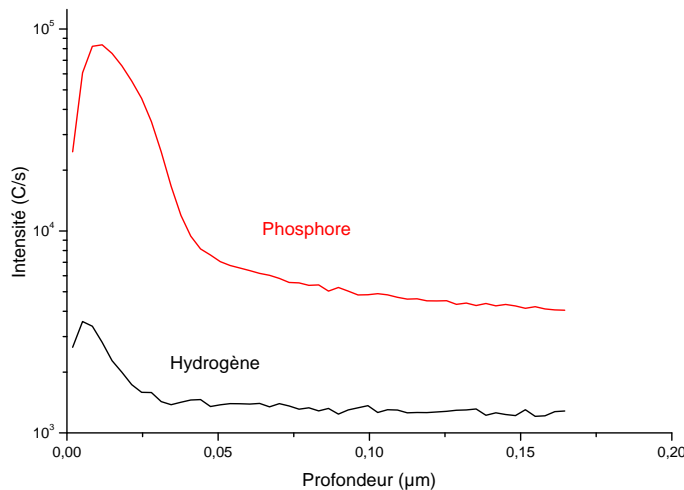


FIG. 3.20 – Profils de concentration de l'hydrogène et du phosphore obtenus sur le même échantillon, soit pour un recuit à 650°C pendant 30 secondes.

Cette mesure confirme l'effet barrière à l'hydrogène de l'émetteur. En effet, le maximum du

profil d'hydrogène correspond au profil de phosphore.

A partir d'une simple mesure de résistance carrée, il a donc été possible de montrer que l'hydrogène désactive une partie importante du phosphore, ce qui résulte en une diminution du dopage.

L'émetteur semble bien jouer le rôle d'une première barrière à l'hydrogène ; l'hydrogène pénétrant dans le substrat réagit en premier lieu avec les atomes de phosphore. Un calcul théorique a permis d'évaluer la concentration en phosphore inactivé par l'hydrogène, et par conséquent la concentration d'hydrogène : de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui est en accord avec la littérature. Enfin, nous avons confirmé l'idée que le phosphore puisse faire barrière à l'hydrogène, par une analyse SIMS.

### 3.3.2 Effet de l'hydrogène sur la durée de vie

Les figures 3.21(a) et 3.21(b) présentent les valeurs de durée de vie effective mesurées sur les échantillons ayant subi le recuit.

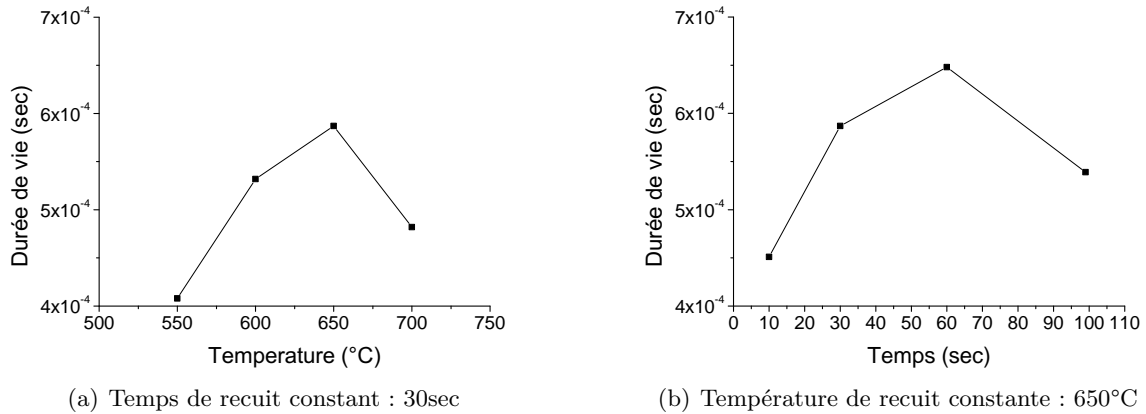


FIG. 3.21 – Variation de la durée de vie effective à  $\Delta n = 3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$  en fonction de la température (a) et du temps de recuit (b)

La température et le temps de recuit ont un effet sur la durée de vie. Dans l'état de l'art, il apparaît que la diffusion de l'hydrogène permet une occupation des défauts, qu'ils soient dans le matériau ou à l'interface entre le silicium et le nitrure [57, 92]. Mais un autre point doit être mentionné au regard des figures : le maximum de durée de vie correspond au maximum de résistance carrée, observé sur les figures 3.19(a) et 3.19(b). La relation entre la durée de vie et le dopage devient alors évidente.

Pour confirmer ces résultats, nous avons effectué des mesures de durée de vie sur des échantillons Fz, de type P, de résistivité  $1000 \Omega \cdot \text{cm}$  ayant subi une diffusion Lydop, menant à un émetteur de  $90 \Omega/\text{sq}$ . La surface est ensuite passivée par le nitrure, et les recuits sont réalisés à  $650^{\circ}\text{C}$  pour des temps de recuit rapide différents. La haute résistivité des échantillons permet de s'affranchir du substrat : la mesure de durée de vie permet alors d'évaluer directement la passivation de la surface et de l'émetteur, via la détermination du courant de saturation de l'émetteur  $J_{0e}$  (Annexe C).

Nous observons également pour ces échantillons une variation de la résistance carrée (figure 3.22). Une fois de plus, le maximum de résistance carrée correspond au maximum de durée de vie, pour un recuit d'une durée de 30 secondes. De plus, en mesurant le courant de saturation

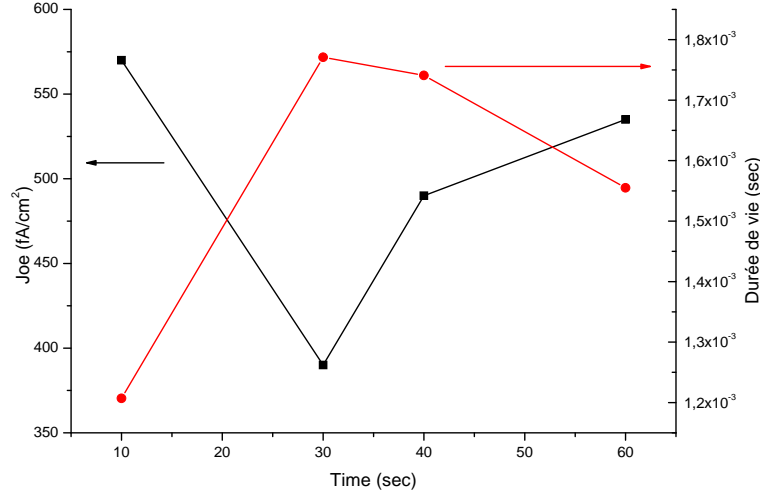


FIG. 3.22 – Courant de saturation de l'émetteur (carrés noirs) et durée de vie pour un niveau d'injection de  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (ronds rouges) en fonction du temps de recuit pour un émetteur de  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$  sur substrat Fz, recuit à une température de  $650^\circ\text{C}$ .

de l'émetteur, nous pouvons confirmer que ce maximum est surtout dû à une passivation de l'émetteur. En effet, la passivation de l'émetteur est maximale lorsque le courant de saturation est minimal, soit également pour 30 secondes.

La passivation de la surface, lorsque l'échantillon est recouvert d'une couche diélectrique à la surface, est gouvernée par l'émetteur. Dans ce cas, elle est plus efficace lorsque le dopage est moindre. Il est donc logique, au vu des constatations ci dessus, que le maximum de durée de vie soit atteint lorsque un maximum d'atomes de phosphore sont désactivés par l'hydrogène et ne participent plus à la conduction. Ceci est confirmé par les mesures du  $J_{0e}$ .

### 3.3.3 Effet du recuit sur différents types d'émetteur

Nous avons déterminé les paramètres temps/température optimaux qui permettent d'atteindre le maximum de durée de vie à  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  pour différentes architectures d'émetteur :

- un émetteur avec une haute concentration en surface de phosphore, de  $55 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ,
- un émetteur avec une haute concentration en surface de phosphore, de  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ,
- un émetteur ayant subi une diffusion standard, suivie d'une redistribution, résultant en un émetteur avec une concentration en surface plus faible et une profondeur de jonction plus élevée, que nous appellerons émetteur oxydé.

Dans tous les cas, nous observons que l'optimum de durée de vie correspond au maximum de résistance carrée, comme nous l'avons remarqué dans les parties précédentes. Les paramètres optimaux sont donnés dans le tableau 3.3.

Selon le type d'émetteur, le maximum de durée de vie est obtenu pour des températures et des temps différents.

Johnson *et al.* soulignent que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le silicium fortement dopé dépend de la concentration en phosphore : lorsque la concentration en phosphore est faible, l'hydrogène diffuse plus rapidement [105]. Ainsi, la diffusion de l'hydrogène dans l'émetteur va dépendre de la résistance carrée. C'est pourquoi, dans le cas d'un émetteur de  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$ , le couple temps/température est plus faible que pour une émetteur de  $55 \text{ } \Omega/\text{sq}$ , pour désactiver

Résistance carrée	55 $\Omega/sq$	90 $\Omega/sq$	Oxydé
Température Optimale	650 °C	600 °C	550°C
	(60sec)	(30sec)	(30sec)
Temps Optimal	60sec	30sec	30sec
	(650°C)	(650°C)	(550°C)

TAB. 3.3 – Température et temps de recuit optimaux en terme de passivation pour trois différents types d'émetteur. Entre parenthèses sont donnés le temps ou la température correspondant à l'optimum, respectivement de température et de temps.

un maximum d'atome de phosphore.

De plus, nous avons vu qu'il existe dans les émetteurs fortement dopés, des précipités agissant comme centres de recombinaison, qui sont d'autant plus nombreux que le dopage est élevé [27]. L'hydrogène peut donc également passiver ces précipités. On peut donc supposer que plus le dopage est fort, plus la quantité d'hydrogène nécessaire pour passiver les précipités est grande. Dans ce cas, un dopage fort va nécessiter des conditions de recuit plus élevées.

Enfin, l'oxydation permet de dissoudre les précipités. Dans ce cas, la quantité d'hydrogène nécessaire à la passivation de ces défauts est alors plus petite, ce que nous observons sur le tableau 3.3. De plus, la concentration en phosphore est bien plus faible dans ce cas, l'hydrogène diffuse plus rapidement et l'optimum est donc plus bas.

Le choix des paramètres de recuit afin d'obtenir une passivation maximale dépend donc du type d'émetteur. Un émetteur plus fortement dopé aura besoin d'un recuit plus élevé en temps et température, au vu de sa plus grande capacité recombinante .

Cette partie confirme donc le rôle prépondérant que joue l'hydrogène dans la passivation de l'émetteur. Il permet une amélioration de la durée de vie, par une occupation des atomes de phosphore. Ces résultats confirment également le fait que l'hydrogène est bien présent dans le substrat lors de l'étape thermique suivant le dépôt de la couche de nitrure.

## 4 Conclusion

Ce chapitre a révélé l'importance des précipités dans la formation de l'émetteur.

En effet, par une optimisation des paramètres de diffusion, nous avons pu constater qu'il est possible de limiter la présence des précipités tout en modifiant peu le dopage. Nous avons ensuite constaté les effets positifs sur la passivation de l'émetteur des paramètres de diffusion qui permettent une diminution de la quantité de précipité.

Nous avons pu mener en parallèle une investigation sur le rôle passivant de l'hydrogène dans l'émetteur. Cette étude a permis de mettre en avant le fait que l'hydrogène, dans certaines conditions de recuit, passive les atomes de phosphore, et les rend inactifs électriquement.

Notre travail va maintenant se porter sur l'obtention d'un dopage au bore.

## Chapitre 4

# Technique innovante pour la formation du champ de surface arrière $p^+$

Ce chapitre décrit le développement d'une technique innovante permettant la formation d'une zone dopée  $p^+$ , utilisant un oxyde dopé au bore comme source de dopant. Cet oxyde est déposé sur un substrat par PECVD (Dépôt en Phase Vapeur Assisté par Plasma), technique largement répandue dans l'industrie photovoltaïque, notamment pour le dépôt de la couche anti-reflet en face avant. L'oxyde dopé généralement utilisé est un verre de silice contenant un dopant. Il porte différents noms selon l'espèce dopante utilisée : verre de borosilicate (BSG), verre de phosphosilicate (PSG) ou verre de borophosphosilicate (BPSG) si les dopants sont respectivement le bore, le phosphore ou les deux.

Un traitement thermique va engendrer la diffusion du bore de l'oxyde dopé vers le substrat et donc la formation de la zone  $p^+$ , qui peut être utilisée comme BSF (figure 4.1). Le four Lydop est utilisé afin de réaliser l'étape de diffusion thermique.

Le principal objectif de ce chapitre est donc de maîtriser le dopage via un oxyde dopé déposé par plasma puis diffusé dans le four Lydop. Contrairement au cas de la diffusion phosphore, aucune donnée préalable n'est disponible. Il sera donc nécessaire d'établir les paramètres de dépôt et de diffusion permettant d'obtenir un dopage satisfaisant. La solubilité limite du bore étant inférieure à celle du phosphore, il est donc nécessaire d'utiliser une température de diffusion plus élevée pour obtenir un dopage similaire. Cependant, il faut garder à l'esprit que nous restons limités en température, puisqu'une température supérieure à  $900^\circ\text{C}$  peut engendrer une dégradation du matériau, pour des substrats multicristallins en particulier [106, 107].

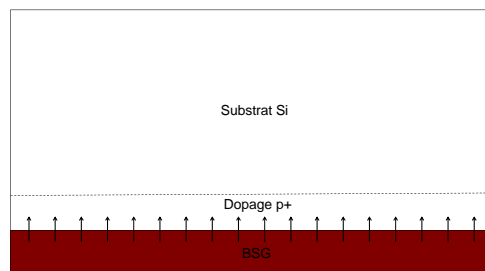


FIG. 4.1 – Principe du dopage par oxyde dopé

Après avoir mentionné l'état de l'art de la diffusion à partir d'un oxyde dopé, nous effectuons une brève présentation du réacteur PECVD ainsi que de l'introduction de la source de bore, le triméthylborate (TMB). Puis, nous présenterons les résultats obtenus expérimentalement.

# 1 Etat de l'art de la diffusion à partir d'un oxyde dopé au bore

Le dépôt d'oxyde dopé suivi de la diffusion du dopant dans le silicium est largement mentionné dans la littérature. Cependant, la technique de dépôt diffère du PECVD. Nous verrons donc en quoi le PECVD est pertinent. Puis les particularités attribuées à l'utilisation de la diffusion à partir d'un oxyde dopé seront abordées. La vision de l'état de l'art permettra de définir les principaux axes de travail.

## 1.1 Dépôt d'oxyde dopé

Dans la littérature, le dépôt d'oxyde dopé trouve plusieurs applications. A partir des années 70, il est utilisé en micro-électronique pour les circuits intégrés en tant que couche isolante pour séparer des couches conductrices et donc stabiliser les propriétés électriques, ou comme couche de passivation [108, 109, 110, 111]. Il permet le lissage du relief à basse température (pour la conversion d'une marche abrupte en marche fine par exemple) [112, 113]. Les vitesses de gravure peuvent également être modifiées par l'ajout d'un dopant [114, 115]. Il peut enfin se comporter comme une source de dopants, principale application ici.

### 1.1.1 Différents modes de dépôt

La formation de l'oxyde dopé se fait par dépôt chimique en phase vapeur (ang. Chemical Vapor Deposition - CVD), c'est à dire par transformation des gaz précurseurs en solide déposé. Selon la littérature, les techniques les plus souvent utilisées pour déposer un oxyde dopé sont les suivantes :

- APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition), c'est à dire un dépôt à pression atmosphérique.

La température du procédé varie entre 400 et 550°C. La technique APCVD possède plusieurs inconvénients. Le travail à pression atmosphérique induit la présence d'une grande quantité de précurseurs à la surface des substrats, ce qui engendre une mauvaise uniformité en terme d'épaisseur et une variation de la composition de l'oxyde, sur un même wafer et d'un wafer à l'autre [116].

- LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition), c'est à dire un dépôt à basse pression.

Un avantage du LPCVD est le fait que l'on obtient une bonne couverture et une bonne homogénéité du film. La température de dépôt varie entre 400 et 500°C [117]. Cependant, le dépôt LPCVD est effectué sur les deux faces de l'échantillon à la fois

- PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), c'est à dire un dépôt assisté par plasma.

Le dépôt PECVD permet d'améliorer les réactions entre les précurseurs grâce au plasma. Les films déposés par PECVD sont de bonne qualité (stables électriquement, résistant mécaniquement). Le principal inconvénient est que le plasma cause des endommagements de surface causés par le bombardement des ions. Le dépôt se fait à basse température (entre 250 et 400°C selon les précurseurs) ce qui évite la redistribution des dopants [118]. La vitesse de dépôt est plus élevée avec le PECVD qu'avec les autres types de dépôts, ce qui le rend attrayant pour l'industrie. Enfin, le dépôt d'oxyde s'effectue sur une seule face [119], ce qui permet une utilisation correspondant au concept de co-diffusion, qui sera développé plus précisément dans le chapitre 5.

### 1.1.2 Précurseurs

Il existe deux types de précurseurs, les précurseurs hybrides, et les organométalliques. Les précurseurs hybrides sont entre autre :

- pour le dépôt de silicium : le silane  $SiH_4$ ,
- pour le dépôt de bore : le diborane  $B_2H_6$ ,

- pour le dépôt de phosphore : la phosphine  $PH_3$ .

L'inconvénient majeur de ces précurseurs est leur toxicité. Afin de diminuer les risques, il est possible d'utiliser des précurseurs métal-organiques tels que [112] :

- pour le dépôt de silicium : le tetramethylcyclotetrasiloxane TMCTS, le tetraethoxysilane (TEOS),
- pour le dépôt de bore : le trimethylborate TMB, le triéthylborate TEB,
- pour le dépôt de phosphore : le trimethylphosphite TMPi.

On remarquera aussi que pour la création de l'oxyde, il faut ajouter aux précurseurs sus-nommés une source d'oxygène, les composés les plus utilisés étant le dioxygène  $O_2$ , l'ozone  $O_3$  ou le protoxyde d'azote  $N_2O$ .

L'utilisation du PECVD convient donc parfaitement aux exigences que nous nous donnons : il est largement utilisé dans l'industrie et il permet d'obtenir un dépôt sur une seule face. A cela, nous ajoutons l'utilisation d'un précurseur de bore peu polluant, également attrayant pour l'industrie.

Notons qu'il n'existe à notre connaissance aucune publication mentionnant le dépôt d'oxyde dopé au bore par PECVD et son effet sur la diffusion dans le silicium. Comme nous l'avons vu, dans la majorité des cas, l'oxyde est déposé par d'autres voies CVD.

## 1.2 Diffusion à partir d'un oxyde dopé

La diffusion à partir d'un oxyde dopé est mentionnée à partir de la fin des années 60 [120, 121]. Elle révèle un intérêt dans le domaine du photovoltaïque et a déjà été proposée dans divers articles [119, 122, 123], pour la formation d'un émetteur n+ à partir de PSG et déposé par différentes techniques. Ghannam *et al.* mentionnent l'utilisation d'un oxyde dopé au bore déposé par une technique CVD. Cependant, aucune information précise n'est donnée sur le dopage [124].

### 1.2.1 Cas particulier de la diffusion à partir d'un oxyde dopé déposé

La diffusion à partir d'un oxyde dopé diffère légèrement de la théorie abordée dans le chapitre 1. En effet, nous nous trouvons ni dans le cas d'un prédépôt, ni dans celui d'une redistribution (comme présenté dans la section 4.2).

Barry *et al.* ont établi un modèle donnant les équations de la diffusion à partir d'un oxyde dopé [120]. Le cas considéré est décrit sur la figure 4.2. La région I correspond à l'oxyde dopé, d'épaisseur  $x_0$ , ayant une concentration initiale en dopant  $C_0$ . La région II correspond au substrat en silicium. Les équations de diffusion, issues de la seconde loi de Fick, dans chaque région sont :

- dans la région I :

$$\frac{\delta C_1}{\delta t} = D_1 \frac{\delta^2 C_1}{\delta x^2} \quad (4.1)$$

Où  $C_1$  est la concentration en dopant et  $D_1$  le coefficient de diffusion du dopant dans la région I, soit l'oxyde dopé.

- dans la région II

$$\frac{\delta C_2}{\delta t} = D_2 \frac{\delta^2 C_2}{\delta x^2} \quad (4.2)$$

Où  $C_2$  est la concentration en dopant et  $D_2$  le coefficient de diffusion du dopant dans la région II, soit le substrat de silicium.

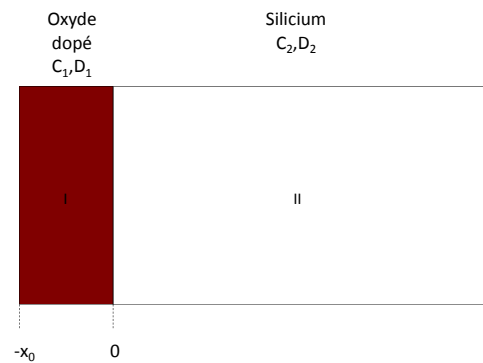


FIG. 4.2 – Diffusion à partir d'un oxyde dopé à travers un oxyde non dopé [120]



A partir des conditions initiales et aux limites, il est alors possible de résoudre ces trois équations. La concentration en dopant dans le silicium peut alors s'écrire sous la forme suivante [120] :

$$C_2(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \left( \frac{mkx}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4.3)$$

Où  $m$  est le coefficient de ségrégation et  $C_s$  défini comme :

$$C_s = \frac{C_0 \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}}{1+k} \text{ avec } k = \frac{1}{m} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \quad (4.4)$$

La concentration en surface  $C_s$  est différente de celle obtenue lors d'une diffusion via un prédépôt ou une redistribution (équations 1.17 et 1.24). Elle varie en fonction :

- de la concentration en bore à l'origine dans l'oxyde,
- du coefficient de ségrégation entre l'oxyde et le silicium,
- des coefficients de diffusion dans l'oxyde et dans le silicium, donc de la température.

Ces résultats sont confirmés expérimentalement [121, 125]. La figure 4.3 représente l'évolution de la concentration en surface en bore  $C_s$  en fonction de la fraction molaire de  $B_2O_3$  dans l'oxyde, qui peut être reliée à concentration en bore à l'origine dans l'oxyde  $C_0$ . Tant que la concentration en surface ne dépasse pas la solubilité limite, elle varie linéairement en fonction de  $C_0$ , en accord avec l'équation 4.4. Par contre, si la concentration en surface atteint la solubilité limite, la concentration en surface ne dépend plus de  $C_0$ . Dans ce cas, le dopage équivaut à celui obtenu par un prédépôt, où la concentration en surface est bien égale à la solubilité limite.

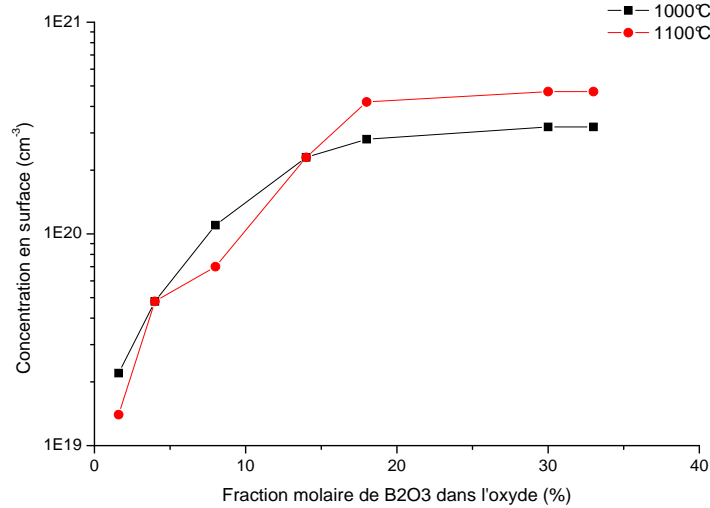


FIG. 4.3 – Concentration de bore en surface du silicium  $C_s$  après diffusion à 1000°C et 1100°C en fonction du pourcentage molaire de  $B_2O_3$  dans le BSG [121]

La concentration à l'origine dans l'oxyde influence également la profondeur de jonction. Pour une même température de diffusion (1000°C), en plus d'une augmentation de la concentration en surface, la profondeur de jonction passe de 0,25  $\mu m$  à 0,8  $\mu m$  pour des oxydes contenant respectivement 7 et 18 % de bore [126].

Dans le cadre de cette thèse, nous voulons obtenir un dopage maximal, pour une température donnée. Or, le profil de dopant issu d'une diffusion à partir d'un BSG dépend de la concentration dans l'oxyde. Nous chercherons donc à ne pas être limités par la concentration dans le BSG. Nous parlerons donc de **source finie** lorsque celle-ci dépend de la concentration dans le BSG, et de **source infinie** lorsque la quantité de bore dans l'oxyde ne joue pas sur la concentration en surface.

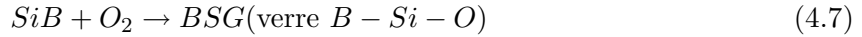
### 1.2.2 Formation d'une phase riche en bore dans le silicium

La diffusion du bore entraîne la création d'un précipité SiB (souvent appelé BRL pour Boron Rich Layer), plus précisément  $SiB_6$  [127]. Cette couche peut agir comme une source additionnelle de dopant, lors d'une diffusion ultérieure. Cependant, elle n'est pas uniforme et peut donc entraîner une inhomogénéité de la couche diffusée [128]. Il est donc préférable de la retirer ou d'éviter sa formation. De plus, comme montré récemment par Kessler *et al.*, lorsque la couche dépasse une épaisseur de 10 nm, elle devient nuisible pour la durée de vie des porteurs dans le substrat [129]. Enfin, ce précipité est très conducteur : Arai *et al.* mesurent une résistivité de 0,01 à 0,03  $\Omega.cm$  [127].

Les équations suivantes décrivent la formation des précipités. L'oxyde dopé déposé par PECVD, appelé verre de borosilicate (BSG), contient d'une part de la silice  $SiO_2$  et d'autre part de l'oxyde de bore  $B_2O_3$ , qui joue le rôle de source dopante pendant la diffusion. La réaction suivante se produit à l'interface entre l'oxyde et le silicium :



Selon les conditions de diffusion, les réactions suivantes peuvent aussi se produire :



Les réactifs créés lors de la diffusion peuvent entraîner la formation de SiB (équation 4.6). Un moyen simple de constater la présence de SiB consiste à regarder l'affinité de la surface avec l'eau, une fois que tout le BSG a été gravé. En effet la BRL est une phase hydrophile, contrairement au silicium. Si la surface est hydrophile, le SiB est présent. Si elle est hydrophobe, il n'y a pas de SiB.

Ce composé est insoluble dans l'acide fluorhydrique, qui par contre dissout le BSG formé. Des solutions chimiques permettent de le retirer : acide nitrique bouillant [128] ou mélange d'acide sulfurique et de permanganate de potassium [130]. Une solution moins lourde est d'effectuer, après la diffusion et la gravure du verre de borosilicate, une oxydation thermique à basse température (Low Temperature Oxidation - LTO). Comme dans le cas d'une solution chimique, l'oxygène réagit avec le SiB pour former de nouveau du BSG, soluble dans le HF (équation 4.7).

Une autre issue est d'éviter la formation du SiB lors de la diffusion. En effet, la phase SiB peut être directement convertie en BSG en réagissant avec l'oxygène durant la diffusion. Il a été montré qu'une oxydation humide [131] voire sèche [58, 132] peut éviter la formation de la phase SiB.

L'utilisation du PECVD comme outil de dépôt d'un oxyde dopé au bore est donc très innovante, puisque peu utilisée pour une application comme source de diffusion. La diffusion à

partir d'un oxyde dopé s'avère complexe, puisque la concentration dans l'oxyde déposé doit être suffisamment élevée pour obtenir une source infinie.

Nous porterons donc une grande attention sur l'obtention d'un verre de bore suffisamment chargé en bore (source dite infinie) pour obtenir une diffusion maximale dans le substrat. Nous travaillerons également au retrait de la phase SiB de la manière simple. Avant d'observer les résultats expérimentaux, nous allons décrire le réacteur PECVD ainsi que le protocole expérimental.

## 2 Dispositif expérimental

### 2.1 Principe de fonctionnement du PECVD

Le dépôt d'oxyde dopé est effectué dans le réacteur PECVD de l'INL développé par la société SEMCO Engineering. Ce réacteur a été mis en place dans le cadre de la thèse de Jean-François Lelièvre [13]. C'est un réacteur de type direct, avec une fréquence d'activation du plasma de 440kHz (basse fréquence). Les électrodes sont horizontales, elles servent aussi de porte substrat, comme le montre les figures 4.4 (a) et (b). De nombreuses précisions sur les caractéristiques de l'appareil sont données dans les thèses de Jean-François Lelièvre et de Julien Dupuis [13, 69]. Nous ne rappellerons ici que les paramètres de fonctionnement.

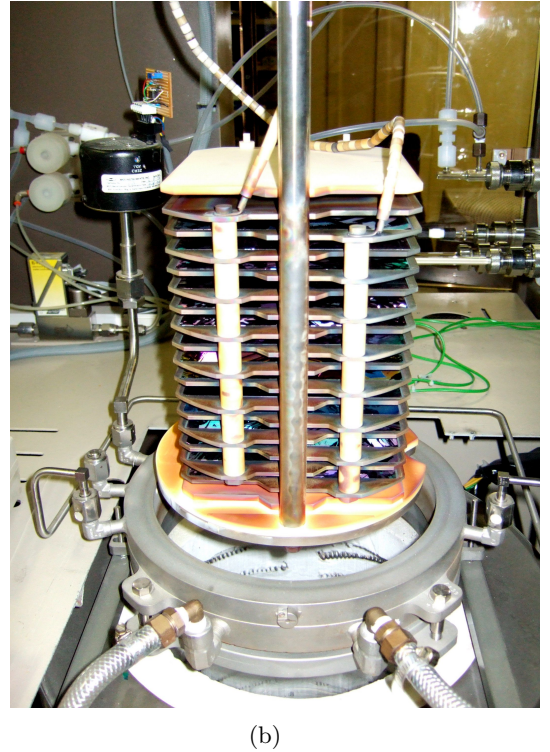
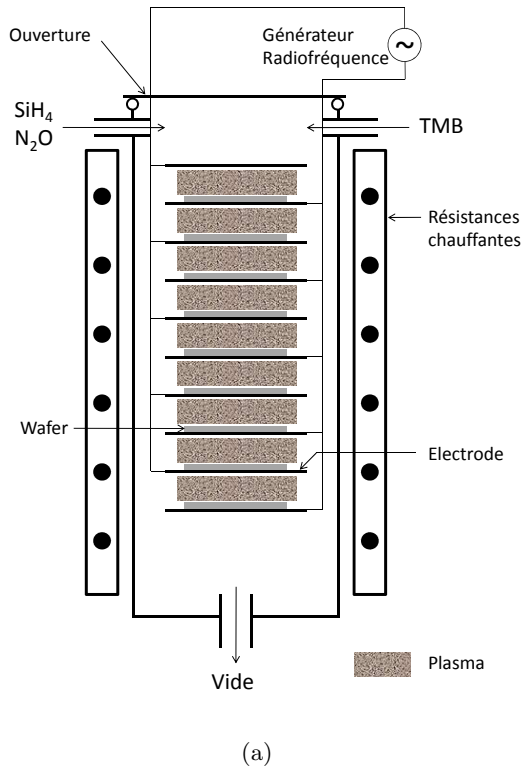


FIG. 4.4 – Schéma du dispositif LF-PECVD direct avec chambre de dépôt à configuration verticale (SEMCO Engineering). La photo montre les électrodes porte-substrats.

Le dépôt s'effectue à  $370^\circ\text{C}$ , à une pression de 1500 mT. Le générateur délivre une puissance nominale de 1000 W et se comporte de manière pulsée ; il est appliqué pendant 4,3 ms puis arrêté pendant 44,1 ms. Ceci permet d'obtenir une bonne uniformité de dépôt. En effet, lorsque le plasma est pulsé, les particules sont ionisées pendant 4,3 ms ( $t_{on}$ ), puis les particules ont 44,1 ms pour réagir et se déposer à la surface des échantillons ( $t_{off}$ ).

Le dépôt est effectué à partir de trois précurseurs, avec les limites de débit suivantes :

- Le silane  $SiH_4$  : jusqu'à 500 sccm,
- Le protoxyde d'azote  $N_2O$  : jusqu'à 2000 sccm.
- Le triméthylborate TMB : jusqu'à 1000 sccm.

Les paramètres variables sont les suivants :

- Temps de dépôt,
- Débit de TMB, débit de  $N_2O$ , débit de  $SiH_4$ .

## 2.2 Mise en place d'une ligne de triméthylborate

Le triméthylborate ( $B(CH_3O)_3$  - TMB) est une source organique liquide introduite dans la microélectronique entre les années 70 et 80 [133, 134, 135]. L'avantage du TMB par rapport aux autres sources de dopants (diborane  $B_2H_6$ , trichlorure de bore  $BCl_3$ ) est qu'il est moins toxique [112]. De plus, le TMB possède une haute stabilité thermique comparé au diborane, qui permet une meilleure conservation (le diborane s'auto-décompose dans les conditions normales) ainsi qu'une réduction de la contamination dans la chambre du réacteur.

Le TMB est sous forme liquide à température ambiante. Afin de l'introduire dans l'enceinte du PECVD, deux solutions sont possibles : introduire le TMB via un gaz porteur, ou utiliser la volatilité du liquide à une température donnée, dont la quantité est gérée par un débitmètre en sortie d'un pot chauffant [136]. La première solution est la plus courante [135, 137, 138]. Cependant, l'inconvénient d'utiliser un gaz porteur est que ce dernier va diluer la source en dopant. Or, nous cherchons à avoir un oxyde le plus dopé possible, donc une quantité de précurseur dopant élevée. Nous avons donc choisi la deuxième solution qui engendre quelques inconvénients que nous avons pu surmonter.

Pour que le TMB atteigne l'état gazeux, il est nécessaire d'introduire le TMB dans un pot chauffant. Puis il est relié au réacteur par une ligne inox, via un débit mètre.

La figure 4.5 donne le débit maximal maximal obtenu en sortie du barboteur en fonction de la température de ce dernier. La température du barboteur limite le débit de gaz pouvant être atteint. Ainsi, pour obtenir un débit de 600 sccm, il est nécessaire de chauffer à 25°C environ. Cette dépendance est due à la pression de vapeur saturante du TMB, qui n'est pas toujours suffisante à température ambiante pour pouvoir vaporiser la quantité de TMB nécessaire. Ainsi, pour obtenir un débit de 1000 sccm, il faudra chauffer le TMB à 40°C environ. Ces mesures sont en accord avec Fujino *et al.* qui maintiennent le TMB à 10°C pour obtenir environ 150 sccm [137].

Pour éviter la condensation de TMB sur la ligne séparant le pot chauffant du réacteur, les canalisations sont également chauffées par des cordons chauffants. La température du cordon est portée à plus de 40°C, mais ne dépasse pas 50°C, afin de ne pas endommager le débitmètre. Le principal inconvénient relevé par Boer est ici surmonté [136] : la température ne dépasse pas celle maximale de travail du débitmètre, soit 50°C.

Un moyen simple de vérifier que le TMB pénètre bien dans l'enceinte du PECVD est de faire une mesure de pression, à pompage constant, pour un débit de TMB donné. Une fois la calibration débit/pression dans l'enceinte effectuée, il est possible de vérifier à tout moment que le débit de TMB est correct, en contrôlant l'évolution de la pression dans le réacteur en fonction du débit (figure 4.6)

## 3 Protocole de dépôt

Tous les dépôts effectués lors des différentes études sont faits sur des wafers Cz de type N, d'orientation (100) et de résistivité 2-4  $\Omega.cm$ , préalablement désoxydés à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique diluée à 2%. Le choix de wafers de type N nous permet d'avoir la certitude

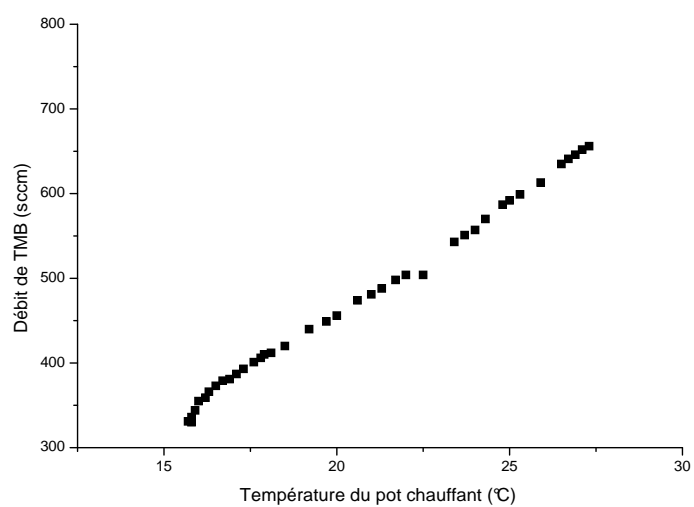


FIG. 4.5 – Evolution du débit de TMB en fonction de la température du pot chauffant.

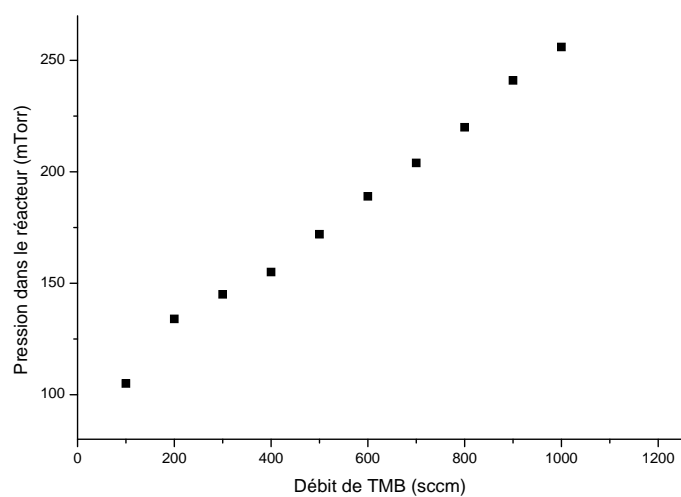
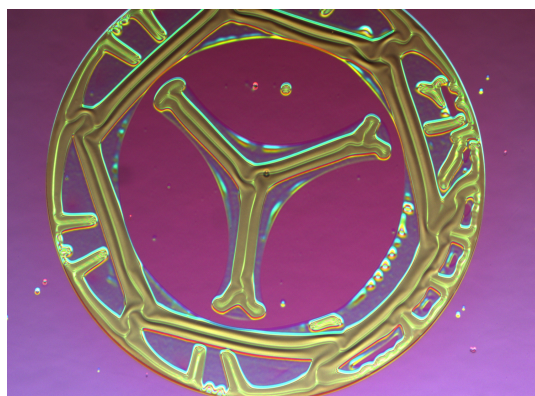


FIG. 4.6 – Evolution de la pression dans le réacteur en fonction du débit de TMB.

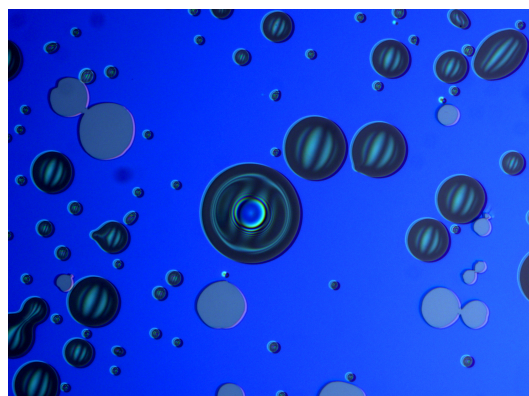
d'un dopage au bore par inversion du type. Nous mesurons aussi la résistance carrée par la méthode 4 pointes.

Dans un premier temps, nous avons effectué le dépôt d'oxyde dopé seul. Cette méthode permet d'extraire très facilement l'épaisseur de la couche. Cependant, la caractérisation de la couche de bore n'est pas chose facile. En effet, cette dernière est très sensible à l'humidité [139]. Une concentration en bore dans l'oxyde supérieure à 6% en masse entraîne la formation d'acide borique par réaction du bore avec l'eau [140].

Comme on peut l'observer sur les figures 4.7(a) et 4.7(b), la couche d'oxyde dopé se décolle suite au traitement thermique, d'une manière assez remarquable. Dans ce cas, nous avons effectué dans un premier temps le dépôt d'oxyde dopé afin d'en mesurer l'épaisseur, puis réintroduit les échantillons dans le réacteur afin de déposer l'oxyde barrière par dessus. La forme étonnante que prend la "cloque" après la diffusion peut s'expliquer par le fait que le BSG retient l'acide borique lorsqu'il est exposé à l'atmosphère extérieure. Le traitement thermique entraîne l'évaporation de l'acide, qui décolle la couche d'oxyde barrière. L'orientation des décollements (figure 4.7(a)) est vraisemblablement due aux contraintes exercées lors du traitement thermique. On peut observer sur la figure 4.7(b) un décollement total de la couche (zones grises).



(a) Soulèvement d'un diamètre dépassant le millimètre observé au microscope optique (objectif \*5, lumière Nomarski).



(b) Soulèvements de la couche BSG d'une centaine de microns observé au microscope optique (objectif \*10, lumière Nomarski).

FIG. 4.7 – Images obtenus au microscope optique des décollements induit par la sensibilité du BSG à l'humidité.

Afin d'approfondir la dégradation du BSF par l'humidité, il est intéressant de comparer les spectres FTIR obtenus avec et sans oxyde capant <sup>1</sup>. Une brusque augmentation de l'absorption apparaît, pour l'échantillon n'ayant pas été recouvert d'un oxyde capant entre 2500 et 4000  $cm^{-1}$  (figure 4.8). White *et al.* expliquent l'apparition de ce pic par la présence de silanol (SiOH), qui augmente lorsque le film contient de l'oxyde de bore, le film ayant tendance à garder l'eau [109]. L'intérêt de ce résultat est aussi de voir que lorsque l'oxyde BSG est recouvert d'un oxyde, le pic disparaît presque entièrement, ce qui montre que cet oxyde protège efficacement le BSG de l'humidité.

Les conditions climatiques ayant un grand effet sur la couche, l'oxyde dopé au bore est donc recouvert de l'oxyde barrière pendant le même dépôt. L'utilisation d'un oxyde barrière permet aussi de limiter l'exodiffusion du bore lors de l'étape ultérieure de diffusion du bore dans le substrat.

<sup>1</sup>Se référer à la section 5.1 pour plus de précision sur le principe de la mesure.

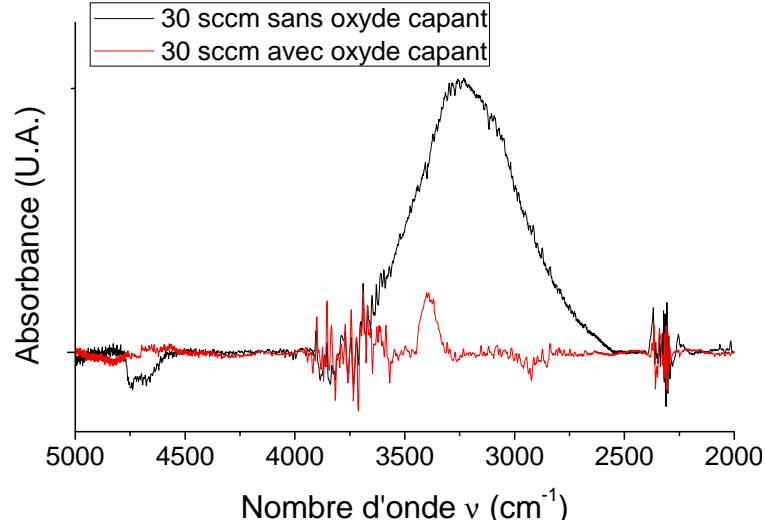


FIG. 4.8 – Spectres d'absorption des dépôts de BSG obtenus avec ou sans oxyde capant.

Nous déposons donc l'oxyde de bore BSG suivi d'un deuxième oxyde non dopé  $SiO_x$ , d'une épaisseur d'environ 300nm, qui joue le rôle de barrière à la diffusion. Cette technique rend difficile la caractérisation de l'épaisseur du BSG. En effet, la modélisation par ellipsométrie d'une double couche  $BSG/SiO_x$  est complexe car les indices de réfraction sont très proches. Malgré de nombreux essais et une concertation avec le fournisseur de l'ellipsomètre (Horiba Jobin-Yvon), nous n'avons pas pu établir un modèle fiable qui permette de déterminer l'épaisseur du BSG lorsque ce dernier est recouvert d'oxyde capant.

Le dépôt est généralement effectué au centre du réacteur (étage 8). Aucune donnée bibliographique n'étant disponible, l'obtention des paramètres de dépôts s'est faite en utilisant les paramètres standards pour un dépôt d'oxyde  $SiO_x$  non dopé, en ajoutant la source en bore.

Une fois la double couche déposée, nous effectuons la diffusion à haute température dans le four Lydop. Les oxydes sont ensuite gravés dans une solution de HF 5%. Des premières mesures de résistance carrée et de type sont effectuées, afin d'évaluer le dopage avant le retrait de la phase SiB.

Le retrait de la phase SiB est généralement effectué par LTO (oxydation à basse température). Des mesures de résistance carrée et de type sont effectuées afin de connaître le dopage final. Sur certains échantillons, le profil de diffusion est déterminé par une mesure SIMS.

## 4 Etude préliminaire

Afin de démontrer la faisabilité de la diffusion à partir d'un oxyde dopé, nous avons choisi de travailler sur des surfaces d'environ  $1\text{ cm}^2$ . Cette étude nous a permis d'avoir une première idée sur les paramètres de dépôt nécessaires pour obtenir un dopage au bore.

Le dépôt d'oxyde dopé est réalisé dans le réacteur PECVD. Puis, nous effectuons la diffusion dans un four permettant de travailler sur de telles surfaces. Dans cette étude, nous n'avons pas déposé d'oxyde capant, le four de diffusion étant dédié à la diffusion bore.

Nous observerons d'abord les effets des conditions de dépôt sur les caractéristiques de la couche, puis, sur la diffusion du bore dans le silicium.

Deux possibilités s'offrent à nous quant au dépôt de la source en bore :

- déposer un oxyde de bore  $B_2O_3$ , en utilisant le TMB et le  $N_2O$  comme précurseurs,



- utiliser le verre de borosilicate BSG, qui nécessite également l'introduction du silane en plus du TMB et du  $N_2O$ .

#### 4.1 Dépôt d'oxyde de bore $B_2O_3$

Nous avons utilisé le TMB et le  $N_2O$  avec des débits respectifs de 150 sccm et 900 sccm. Le profil de dopant obtenu est très encourageant, comme le montre la figure 4.9. Les résistances carrées correspondantes sont de 60 et 130  $\Omega/sq$  pour une durée de dépôt de 5 ou 10 minutes.

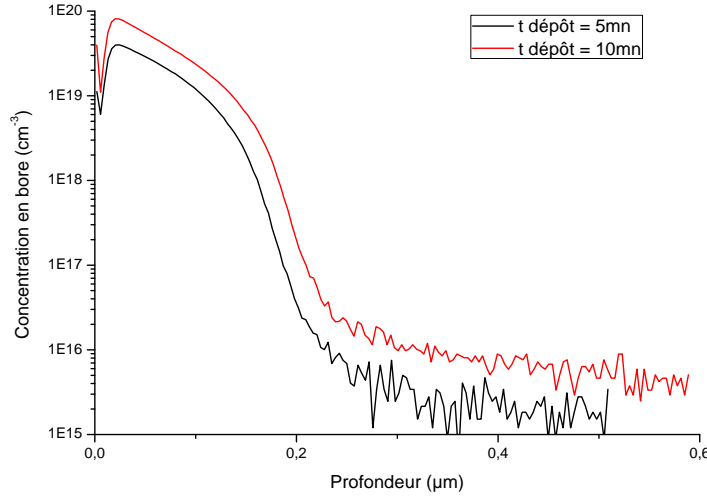


FIG. 4.9 – Profil de concentration en bore après une diffusion à 910°C pendant 1h à partir d'un oxyde  $B_2O_3$  déposé pendant 5 ou 10 minutes

Cependant, le problème majeur de cette technique est que le dépôt s'avère très inhomogène ; nous avons donc décidé de concentrer notre étude sur le dépôt de verre de borosilicate BSG, qui consiste en un mélange de  $SiO_X$  et de  $B_2O_3$ .

#### 4.2 Dépôt d'un verre de borosilicate BSG

Le verre de borosilicate est déposé à partir des précurseurs suivants : TMB,  $N_2O$  et  $SiH_4$ , pendant 2 mn 40. La pression de dépôt est de 1500 mT alors que la température est de 370°C.

Durant cette étude, nous observons uniquement l'influence de la variation du TMB sur les caractéristiques de la couche BSG et sur le dopage obtenu. Le débit des autres précurseurs est maintenu fixe, soit 775 sccm pour le  $N_2O$  et 24 sccm pour le  $SiH_4$ . Le débit maximal de TMB est de 200 sccm.

##### 4.2.1 Caractéristiques de la couche BSG

Le fait de ne pas déposer d'oxyde capant a permis d'étudier les caractéristiques de la couche après le dépôt.

Ainsi, la vitesse de dépôt passe par un maximum pour diminuer ensuite, à mesure que le débit de TMB augmente (fig. 4.10(a)). Ces résultats sont similaires à ceux présentés par Brown *et al.* [121]. Dans leur cas, un maximum de vitesse est atteint en fonction de la quantité d'oxyde de bore dans le BSG.

En ce qui concerne l'indice de réfraction, un accroissement de celui-ci est observé à mesure que le débit de TMB augmente (fig. 4.10(b)). Wemple *et al.* relie l'augmentation de l'indice à celle de la part d'oxyde  $B_2O_3$  [141].



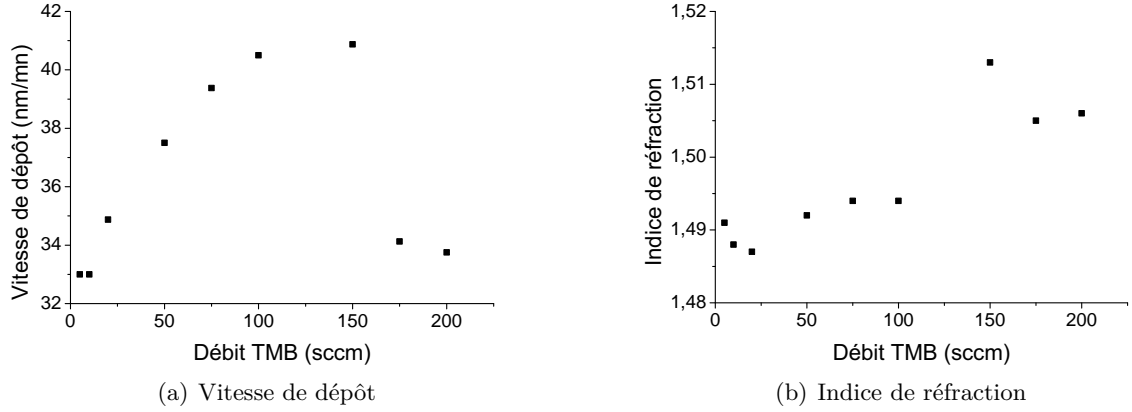


FIG. 4.10 – Vitesse de dépôt et indice de réfraction en fonction du débit de TMB. Les débits de silane et de  $N_2O$  sont fixés à 25 et 775 sccm respectivement.

Les variations de la vitesse de dépôt et de l'indice de réfraction indiquent donc que l'augmentation du débit de TMB permet de maximiser la quantité de bore dans la couche.

#### 4.2.2 Dopage résultant de la diffusion à partir du BSG

Le dépôt est suivi d'une diffusion à 910°C pendant 1 heure, sous atmosphère d'azote, sur les échantillons obtenus pour différents débits de TMB.

La figure 4.11 montre qu'il est nécessaire d'insérer un débit de TMB supérieure à 50 sccm afin d'obtenir un dopage de type P. Puis, à mesure que la quantité de TMB augmente, le dopage en bore augmente. Il atteint 60  $\Omega/sq$  pour un débit de 200 sccm.

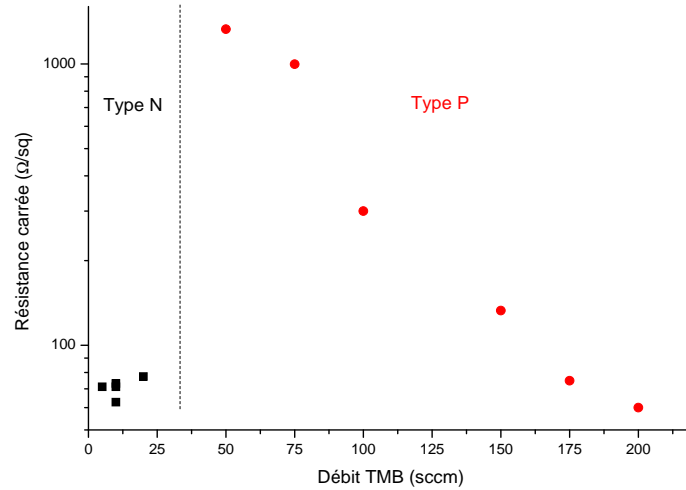


FIG. 4.11 – Evolution de la résistance carrée et du type en fonction du débit de TMB après une diffusion à 910°C pendant 1heure.

Le fait que la résistance carrée continue à diminuer alors que le débit de TMB croît indique que la source en bore reste finie. La concentration à l'origine dans le BSG est insuffisante pour que la solubilité limite soit atteinte, ce qui aurait induit une stabilisation de la résistance carrée. Ces résultats sont en accord avec les résultats relevés dans la littérature [121, 131, 126].

A ce stade de l'étude, nous pouvons donc conclure qu'une augmentation de la quantité en TMB est nécessaire afin d'obtenir un dopage plus élevé.

En ce qui concerne la présence du SiB, nous avons observé lors de la gravure du BSG, que cette phase n'est pas présente quand la quantité de TMB est faible (débit  $< 150$  sccm). Tant que la solubilité limite du bore dans le silicium n'est pas dépassée, les précipités SiB ne se forment pas, comme suggéré par Brown et al. [121]. Il est vrai qu'il serait intéressant d'éviter par ce biais la formation du SiB, mais les valeurs de dopage obtenues en dessous de 150 sccm de TMB ne sont pas intéressantes pour l'application photovoltaïque.

La figure 4.12 montre des profils SIMS de concentration en bore après une diffusion à  $910^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, pour deux débits de TMB.

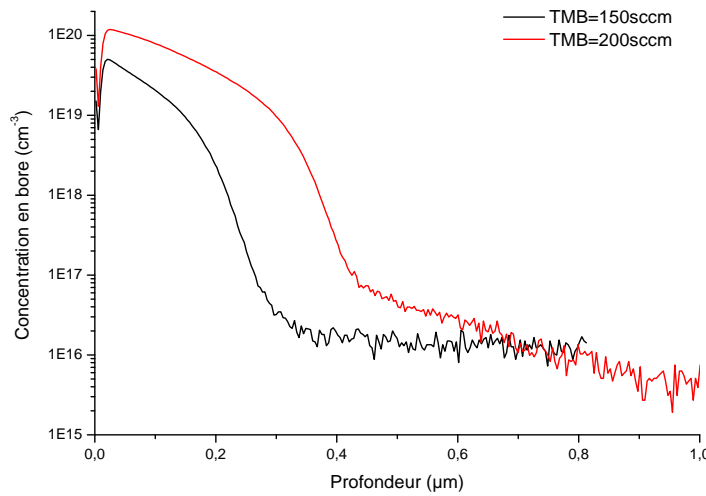


FIG. 4.12 – Profil de concentration en bore après une diffusion à  $910^\circ\text{C}$  pendant 1h à partir de BSG avec 150 ou 200 sccm de TMB

On remarque bien une augmentation de la concentration en surface  $C_s$  ainsi que de la profondeur de jonction  $x_j$ , lorsque le débit de TMB passe de 150 à 200 sccm. Nous observons que l'augmentation de TMB permet d'insérer plus de bore dans le silicium. Ces résultats corroborent les mesures de résistance carrée.

Cette étude préliminaire a orienté le travail sur l'utilisation du BSG pour le dopage à partir d'un oxyde dopé. Nous avons pu déduire par différents moyens (mesure de l'indice de réfraction, de la résistance carrée, du profil de dopage) qu'une augmentation du débit de TMB permet une augmentation du bore présent dans la couche, et par conséquent du dopage final.

Cependant, les dopages obtenus ne sont pas tout à fait satisfaisants pour les exigences du photovoltaïque :

- des dopages plus élevés permettraient d'obtenir un BSF plus efficace,
- des températures de diffusions plus faibles sont nécessaires pour ne pas altérer la qualité du matériau multicristallin.

Nous avons donc relevé la limite du débit de 200 à 1000 sccm, pour pouvoir obtenir des dopages plus élevés. De plus, obtenir une couche suffisamment chargée en bore passe par une meilleure compréhension des réactions ayant lieu lors du dépôt du BSG. Il est donc important d'étudier les conditions de dépôt et d'en tirer les paramètres optimaux.

## 5 Optimisation du procédé de dopage bore

Après avoir démontré la faisabilité du dopage au bore à partir d'oxyde dopé, nous avons appliqué le procédé sur des plaquettes de silicium plus grandes. Nous travaillons sur des quarts de wafers 4". La diffusion s'effectue à 850°C pendant 1 heure dans le four Lydop. Le BSG est cette fois recouvert d'un oxyde capant de 300 nm environ afin d'éviter l'exodiffusion du bore dans le four.

### 5.1 Étude de l'effet des débits gazeux sur le dopage

Le but de cette étude est de comprendre l'effet de la variation des différents débits (TMB, silane, protoxyde d'azote) sur les caractéristiques de la couche BSG obtenue et par conséquent sur le dopage. Le but final étant, bien évidemment d'obtenir une couche suffisamment chargée en dopant, afin d'obtenir un dopage maximal, avec une concentration en surface de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et une jonction la plus profonde possible. Cet objectif se justifie par l'étude des enjeux imposés par la formation du BSF (Chapitre 2, section 2).

#### 5.1.1 Variation du débit de TMB

Nous avons constaté dans la section 4 que l'augmentation du débit permet de maximiser le dopage. L'utilisation d'un débitmètre limité à 1000 sccm nous a permis d'observer les effets de la variation du débit de TMB sur le dopage pour des débits supérieurs à 200 sccm.

Les figures 4.13(a) et 4.13(b) présentent les variations de la résistance carrée et du profil de diffusion obtenu par SIMS, pour différents débits de TMB. Les débits de silane et de protoxyde d'azote sont fixés à 60 et 1460 sccm respectivement.

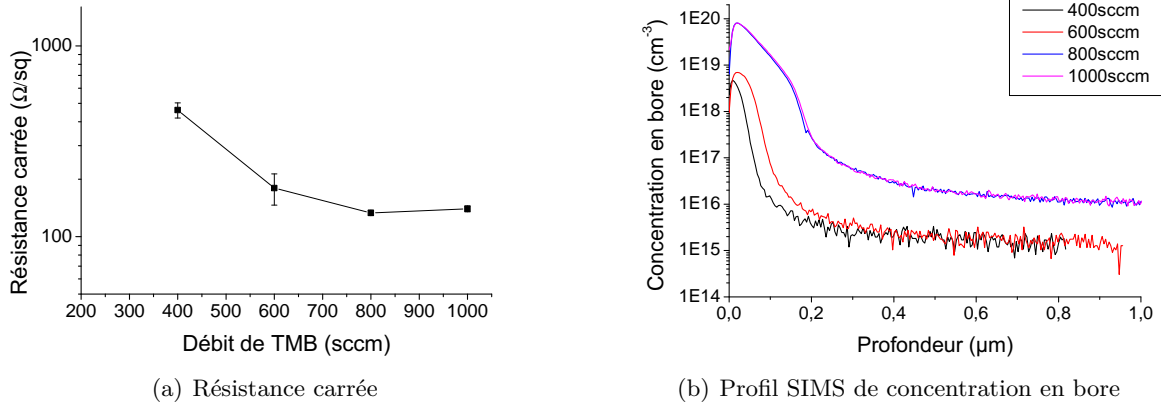


FIG. 4.13 – Variation de la résistance carrée et du profil de diffusion en fonction du débit de TMB. Les débits de silane et de protoxyde d'azote sont fixes à 60 et 1460 sccm respectivement, le dépôt durant 5mn. La diffusion est effectuée à 850°C pendant 1h, puis traitement LTO.

La tendance attendue est bien confirmée. Une augmentation du débit de TMB entraîne une diminution de la résistance carrée. Le minimum obtenu est de 130 Ω/sq pour 800 sccm de TMB.

En ce qui concerne les profils de concentration, la hausse de débit de TMB entraîne une augmentation de la concentration en surface ainsi que de la profondeur de jonction. Lorsque le débit de TMB est inférieur à 800 sccm, la concentration en surface n'atteint pas la solubilité limite ; la concentration en bore dans la couche n'est pas suffisante. En revanche, nous constatons une saturation de la concentration en surface lorsque celle-ci dépasse 800 sccm.

La solubilité limite du bore dans le silicium attendue à 850°C est de  $4.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (obtenue d'après l'équation 1.33), or, nous atteignons au maximum une concentration de  $8.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (figure 4.13(b)). Le maximum de concentration n'est pas en surface, mais à environ 25 nm de la surface. La diffusion est faite sous atmosphère oxydante, et nous avons effectué une oxydation à faible température (LTO) afin de retirer la phase SiB. Le bore ayant tendance à diffuser dans l'oxyde (figure 1.15), nous observons alors une déplétion en surface. C'est pour cette raison que nous n'atteignons pas la solubilité limite théorique.

En comparant ces profils avec ceux obtenus lors de l'étude préliminaire (figure 4.12), il est clair que la diffusion à plus haute température, soit à 910°C, permet d'obtenir une concentration en surface et une profondeur de jonction plus élevées, avec un débit de TMB plus faible que ceux présentés sur la figure 4.13(b). La concentration en surface correspond à la solubilité limite, qui diffère d'une figure à l'autre seulement à cause de la température. Cependant, nous cherchons à obtenir un dopage élevé à température modérée; nous continuerons donc à travailler à 850°C.

Les valeurs de résistance carrée sont très honorables compte tenu de la température de diffusion. Kraenzl *et al.* obtiennent une résistance carrée de  $120 \text{ } \Omega/\text{sq}$ , à partir d'une diffusion de  $BBr_3$  à 860°C pendant 1 heure [142]. Le profil obtenu est très similaire à celui présenté sur la figure 4.13(b) (pour des débits de 800 ou 1000 sccm).

Pour ces débits, nous sommes dans le cas d'une source infinie : la concentration en surface ne dépend plus de la quantité de bore dans l'oxyde; cette observation correspond aux résultats observés dans la littérature [121, 126], et représentés figure 4.3. A mesure que le débit augmente, la concentration en bore dans la couche augmente, ce qui permet d'atteindre, à partir de 800 sccm environ, une source infinie.

L'augmentation du débit de TMB permet donc une augmentation du dopage. Deux autres précurseurs, le silane et le protoxyde d'azote, sont utilisés pour le dépôt de BSG. Par le biais d'autres techniques de dépôt, la variation du débit de ces gaz engendre une modification du pouvoir dopant [126, 131, 143]. Nous présentons dans ce qui suit une étude portant sur l'influence du silane.

### 5.1.2 Variation du débit de Silane

La figure 4.14 montre qu'il existe une quantité optimale de silane pour laquelle la résistance carrée est minimale.

Au vu de ce graphe, l'optimum de débit de silane est de 50 sccm, pour lequel la résistance carrée est minimale (soit  $130 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ). Selon le débit de TMB, ce minimum varie : il est de 37 sccm pour 600 sccm de TMB, alors qu'il passe à 50 sccm pour un débit de 800 sccm de TMB.

Le rôle du silane est donc important. Il agirait comme un catalyseur de la réaction : sa présence favoriserait la dissociation du TMB.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué des mesures de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR<sup>2</sup>), à partir d'échantillons déposés identiques à ceux présentés sur la figure 4.14 (ronds). La référence consiste en un échantillon où l'oxyde capant est déposé directement sur le silicium, afin de s'affranchir des effets de ce dernier.

La variation des débits entraîne une modification de la vitesse de dépôt (figure 4.10(a)). Des dépôts sont donc effectués sans oxyde capant afin d'évaluer l'épaisseur du BSG par ellipsométrie.

---

<sup>2</sup>Pour plus d'informations sur le principe de la mesure, se référer à la thèse de Jean-François Lelièvre [13]

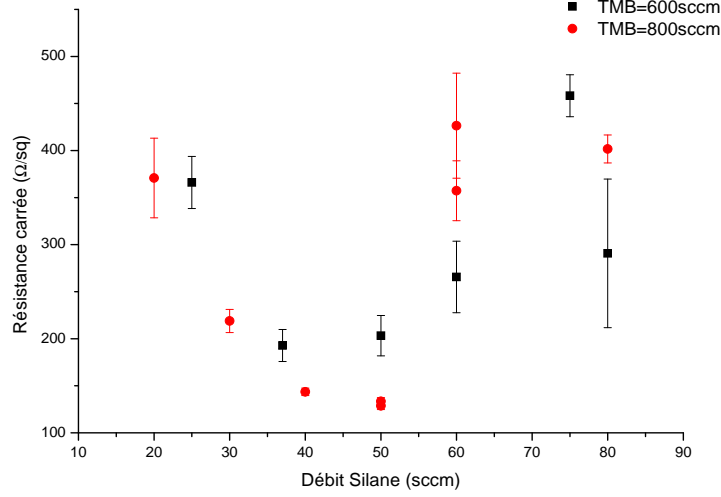


FIG. 4.14 – Variation de la résistance carrée en fonction du débit de Silane. Cette variation est donnée pour des débits de TMB de 600 sccm et 800 sccm. Le débit de  $N_2O$  est respectivement de 900 et 1460 sccm, le dépôt durant 5 mn.

Les mesures étant effectuées en transmission, on en déduit l'absorbance par la formule de Beer-Lambert :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (4.9)$$

où A est l'absorbance et  $\frac{I}{I_0}$  la transmission.

La figure 4.15 présente les spectres d'absorption obtenus. L'absorption est divisée par l'épaisseur, afin de s'affranchir de son effet.

Les spectres sont très bruités entre 1400 et 2000  $cm^{-1}$ , car les mesures sont effectuées sous air, et entraînent des perturbations dues au dioxygène.

Différentes bandes d'absorption apparaissent, attestant de la présence d'oxyde de silicium et d'oxyde de bore. En effet, les bandes d'absorption centrées autour de 450, 820 et 1070  $cm^{-1}$  sont attribuées à l'oxyde de silicium, soit respectivement aux liaisons Si-O rocking, Si-O stretching symétrique et Si-O stretching asymétrique [135, 139, 144, 145]. Le pic à 1070  $cm^{-1}$  n'est pas symétrique. Il recouvre en fait le pic N-H, à 1180  $cm^{-1}$  [69]. En ce qui concerne les bandes attribuées à l'oxyde de bore, nous observons très clairement une bande d'absorption autour de 1300  $cm^{-1}$ , correspondant à la liaison B-O stretching [109, 115, 125, 139, 144]. Une seconde bande d'absorption est imputée à la liaison B-O bending à 720  $cm^{-1}$  [135, 139]. Cependant, le signal est très bruité dans ces longueurs d'onde, nous observons bien une variation de l'absorption, mais il n'est pas possible de distinguer clairement le pic.

Tenney et al. ont montré que la formation d'un BSG entraîne l'apparition de bandes d'absorption non présentes dans le cas d'un composé pur, soit  $SiO_2$  ou  $B_2O_3$ . Ces bandes d'absorption sont dues à la formation de liaisons Si-O-B : une bande à 670  $cm^{-1}$ , l'autre à 920  $cm^{-1}$  environ [125, 127, 135, 144, 145, 146].

Les spectres obtenus diffèrent selon le débit de silane (figure 4.15). Nous avons remarqué précédemment que l'optimum de dopage correspond à un débit de 50 sccm. Deux questions peuvent se poser :

- y-a-t-il un lien entre la formation de  $SiO_x$  et le pouvoir dopant de la couche ?
- le pouvoir dopant de la couche correspond-t-il au maximum de concentration de l'oxyde ?

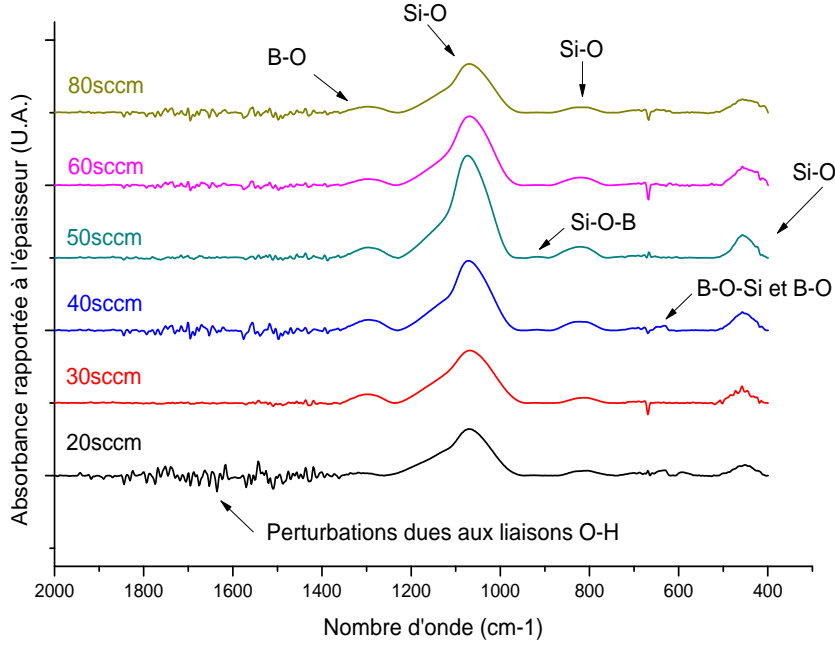


FIG. 4.15 – Spectres d'absorption des dépôts de BSG obtenus pour différents débits de silane

La hauteur ou l'aire de chaque pic renseigne sur la quantité de liaisons présentes dans le BSG. Selon Tenney [147], la hauteur des pics donne des résultats moins précis que l'aire (qui ne dépendra pas des conditions de dépôt), pour des concentrations supérieures à 30% en mole de  $B_2O_3$ . Cependant, au regard des spectres expérimentaux, un bruit conséquent apparaît pour certains nombres d'onde, qui fausserait la mesure de l'aire. Nous avons donc choisi d'analyser la hauteur de pics, qui sera plus facilement comparable.

La figure 4.16 présente les différentes hauteurs de pic, ramenées à l'épaisseur de la couche, pour les différents débits de silane.

Quel que soit le pic, la hauteur maximale est obtenue pour un débit de 50 sccm.

Il existe donc bien une corrélation entre le dopage résultant et la formation d'un maximum de liaisons Si-O, Si-O-B et B-O. Le maximum de dopage ne correspond pas seulement à un maximum de liaisons B-O ou Si-O-B mais aussi à un maximum de liaisons Si-O. Il existe donc une corrélation entre la formation d'oxyde  $SiO_x$  et le pouvoir dopant.

Un décalage en fréquence des pics a lieu lorsque la concentration en  $B_2O_3$  de la couche augmente. Plus celle-ci augmente : plus le pic Si-O se déplace vers les fortes fréquences, et plus le pic B-O se décale vers les basses fréquences [125, 139]. Ceci indique un changement d'environnement chimique. Nous observons également ce phénomène (tableau 4.1) : le maximum de bore serait contenu dans les couches obtenues avec un débit de 40 à 60 sccm de silane.

La mesure de spectroscopie infrarouge permet également d'évaluer la concentration en mole de  $B_2O_3$  dans l'oxyde. Schwenker détermine la fraction molaire de  $B_2O_3$ ,  $C_0$  en considérant que la densité optique O.D. (autrement dit la hauteur du pic d'absorption) selon l'équation [115] :

$$\frac{1 - C_0}{C_0} = 1,5 \frac{O.D. (Si - O)}{O.D. (B - O)} \quad (4.10)$$

où O.D (Si-O) correspond à la hauteur du pic de Si-O à  $1070 \text{ cm}^{-1}$  et O.D (B-O) à celle à  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Il n'est pas nécessaire d'inclure l'épaisseur de la couche dans ce calcul (le calcul

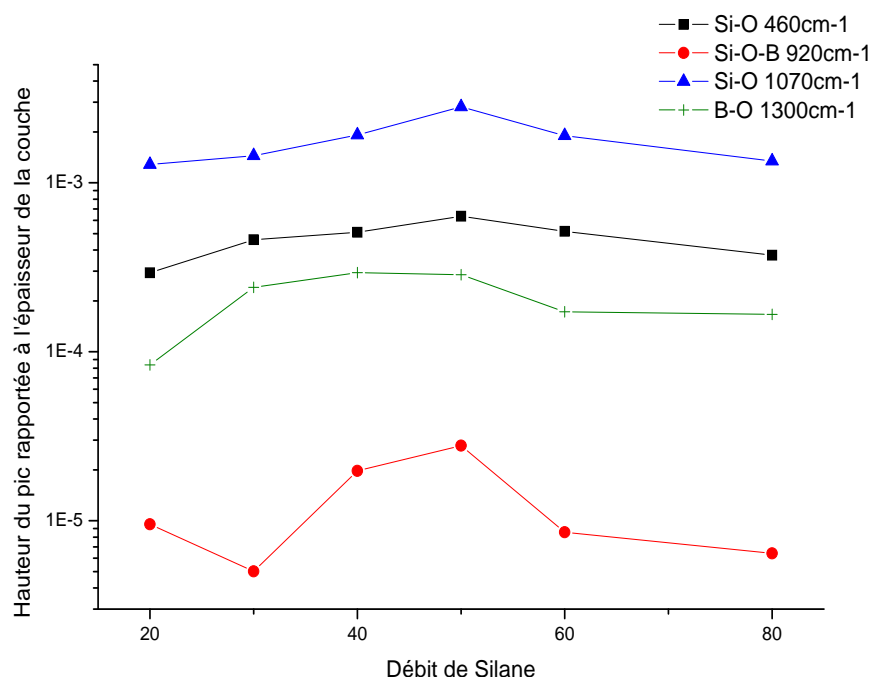


FIG. 4.16 – Comparaison de la hauteur des pics traduisant les liaisons Si-O, Si-O-B et B-O, pour différents débits de silane.

Débit de Silane	$C_0$ - Pics (% mol)	$C_0$ - Aire (% mol)	$\nu$ Si-O ( $cm^{-1}$ )	$\nu$ B-O ( $cm^{-1}$ )
20 sccm	4,2	3,6	1070	1317
30 sccm	<b>9,9</b>	11,5	1068	1298
40 sccm	9,2	<b>12,8</b>	1072	<b>1296</b>
50 sccm	6,3	9,3	<b>1074</b>	<b>1296</b>
60 sccm	5,7	7,6	1068	<b>1296</b>
80 sccm	7,6	10,2	1070	1298

TAB. 4.1 – Évaluation de l'évolution de la concentration en bore en fonction du débit de silane par différentes méthodes : détermination de la concentration en bore (fraction molaire) en considérant le rapport des pics ou des aires, ou le positionnement du pic des liaisons Si-O ou B-O. En gras, les valeurs remarquables des concentrations ou des nombre d'onde.

étant effectué via un rapport).

Le tableau 4.1 donne les fractions molaires  $C_0$  obtenues à partir de l'équation 4.10. Afin de comparer la validité de ces résultats, le calcul de  $C_0$  à partir du rapport des aires est également inclus dans le tableau .

La fraction molaire de  $B_2O_3$  dans le BSG est donc d'environ 10%. Le maximum de concentration apparaît pour 30 sccm. Lorsque le rapport n'est plus un rapport de densité optique mais d'aire du pic, nous constatons un décalage de la concentration maximale vers 40 sccm.

Différentes méthodes permettent de conclure qualitativement ou quantitativement sur la concentration en bore. Par l'évaluation de l'évolution de la hauteur et de la fréquence des pics, nous avons remarqué que le maximum de concentration correspond bien à un débit de 50 sccm. Par contre, la mesure quantitative de  $C_0$  évalue le maximum de concentration en bore à 40 sccm. Des mesures additionnelles, afin d'évaluer la quantité exacte en bore dans la couche, pourraient nous aider à conclure sur la véracité de la détermination de la concentration en bore par le FTIR (SIMS ou spectroscopie de rayons X (XPS)).

Les analyses FTIR mettent donc en évidence le fait que le maximum de dopage est atteint lorsque le maximum de liaisons Si-O est formé. Il existe donc bien une synergie entre la formation de liaisons Si-O et B-O : la formation d'un maximum d'oxyde de silicium entraîne la formation d'un maximum d'oxyde de bore.

L'étude de la variation des débits de précurseurs permet d'obtenir de nombreuses informations sur leur influence sur le dopage : le débit de TMB n'est pas le seul paramètre ayant un effet sur le dopage. Une étude plus poussée de la composition de la couche a ainsi permis de mettre en avant l'importance du débit de silane afin d'atteindre un dopage élevé.

## 5.2 Temps de dépôt

L'optimisation du débit de TMB nous a permis de déduire que la source en dopant était infinie. Si tel est le cas, une modification de l'épaisseur du BSG ne devrait pas engendrer de variation du dopage. Ne pouvant pas déterminer l'épaisseur d'une manière fiable, nous raisonnons sur le temps de dépôt. En effet, l'épaisseur du BSG varie proportionnellement au temps de dépôt. Dans le cas d'une source infinie, une augmentation du temps de dépôt n'influe donc pas sur le dopage.

La figure 4.17 présente la variation de la résistance carrée en fonction du temps de dépôt, pour des débits de 200 et 1000 sccm.

Nous observons une diminution de la résistance carrée à mesure que le temps de dépôt et donc l'épaisseur déposée, augmente, résultats en adéquation avec le littérature [131]. Avec 200 sccm de TMB, une augmentation du débit de TMB, et donc de la quantité en bore, entraîne une baisse de la résistance carrée. En revanche, la résistance carrée se stabilise lorsque le débit de TMB passe à 1000 sccm à partir de 10 minutes.

La source est donc infinie, pour un débit de 1000 sccm, lorsque le temps de dépôt dépasse 10 minutes de dépôt. La résistance carrée atteinte au bout de 15 minutes est la même pour 200 et 1000 sccm. Ceci signifie que l'oxyde dopé déposé avec 200 sccm devient une source infinie en bore au bout de 15 minutes de dépôt.

Ce résultat est très positif; il offre différentes possibilités pour obtenir un dopage à partir d'une source infinie. Nous pouvons ainsi choisir un faible débit de TMB et un temps de dépôt long ou au contraire réduire le temps de dépôt avec un fort débit de TMB.



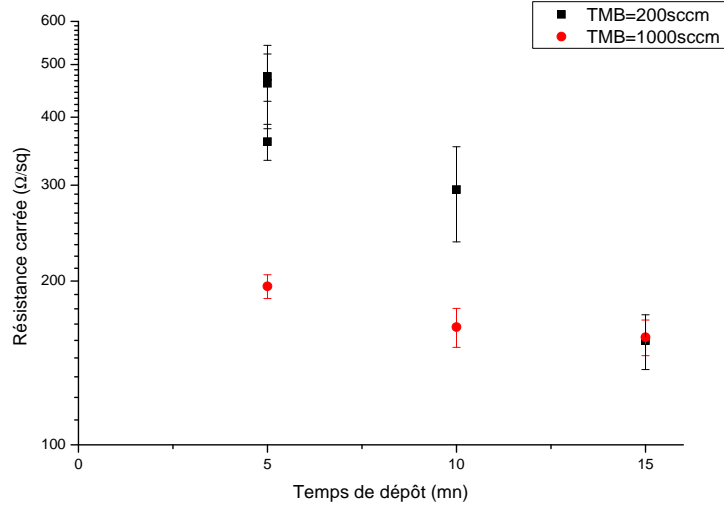


FIG. 4.17 – Variation de la résistance carrée en fonction du temps de dépôt pour une diffusion à 850°C pendant 1 heure. Lorsque le débit de TMB est de 200sccm, celui de silane de 25 sccm et celui de protoxyde d'azote de 900 sccm. Lorsqu'il est de 1000 sccm, le débit de silane de 60 sccm et celui de protoxyde d'azote de 1460 sccm.

### 5.3 Homogénéité du dépôt

En vue d'une application industrielle, il est nécessaire de vérifier l'homogénéité de la résistance carrée obtenue pour les dépôts de BSG sur différents étages de la nacelle.

La figure 4.18 présente les résultats obtenus sur deux lots de plaques multicristallines utilisées par la suite pour la fabrication de cellules solaires (Chapitre 5, section 3). Le dépôt est effectué avec les débits suivants : 1460/800/50 pour  $N_2O/TMB/SiH_4$  pendant 12 minutes. Puis, les deux lots sont introduits dans le four Lydop pour subir une diffusion à 850°C ou à 900°C. L'homogénéité est montrée sur cinq étages différents du réacteur.

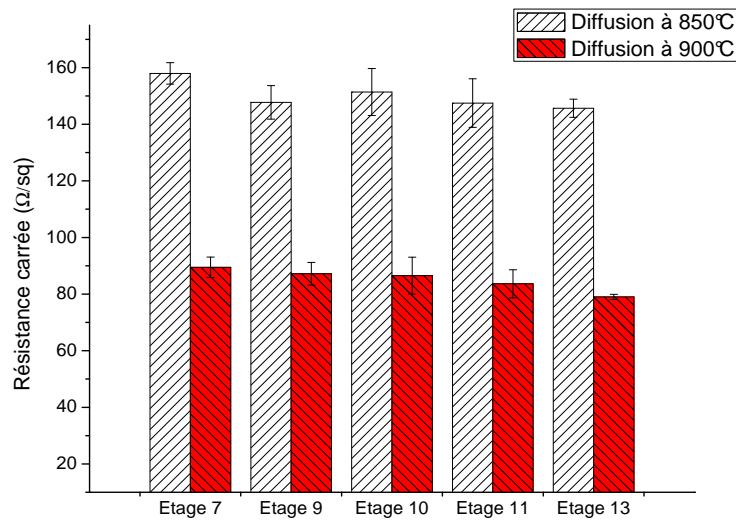


FIG. 4.18 – Résistance carrée obtenue sur cinq étages du réacteur, pour des diffusions à 850 et 900°C sur des substrats multicristallins.

L'uniformité observée est acceptable pour les deux lots. L'écart type global sur les cinq étages est de  $2,5 \Omega/sq$  pour la diffusion à  $850^\circ C$  et de  $0,6 \Omega/sq$  pour celle à  $900^\circ C$ .

## 5.4 Retrait de la phase SiB

Comme nous l'avons vu dans la section 1.2, la phase SiB est indésirable. Nous proposons ici plusieurs voies pour éviter sa formation ou pour supprimer les précipités.

Chaque solution intervient à différentes étapes de la formation de la zone  $p^+$ . L'idéal serait bien sûr de l'éviter en agissant en aval de la diffusion. En effet, comme l'ont montré Kessler *et al.*, la formation de SiB entraîne une diminution de la durée de vie, due à l'apparition de dislocation [129]. De plus, éviter la formation de ces précipités permettrait de s'affranchir de l'ajout d'une étape d'oxydation après la diffusion.

### 5.4.1 Formation d'un oxyde barrière

La formation de SiB a lieu à la surface de la zone  $p^+$ . L'ajout d'un oxyde barrière lors du dépôt pourrait permettre de filtrer le SiB, qui se formerait alors dans la zone  $SiO_x$ , agissant ainsi comme une barrière partielle de diffusion au bore. La figure 4.19 illustre le concept de dépôt d'un oxyde barrière entre le silicium et l'oxyde dopant BSG.

En supposant que le SiB se forme sur une dizaine de nanomètres, un oxyde barrière de 10 nm environ doit convenir à éviter le SiB. La vitesse de dépôt d'un oxyde non dopé étant d'environ 16 nm/min, un dépôt d'une minute est donc suffisant.

Les résultats observés peuvent paraître étonnants : quel que soit le temps de dépôt utilisé (de 10 secondes à 1mn30), l'oxyde non dopé agit comme une barrière totale au bore, et le substrat reste de type N. Or, le bore a tendance à rester dans l'oxyde non dopé (le coefficient de ségrégation du bore étant inférieur à 1, section 5.2). De plus, Brown *et al.* détectent une diminution du coefficient de diffusion du bore dans le silicium lorsqu'une couche barrière est présente [121]. Cette solution n'est donc pas adaptée.

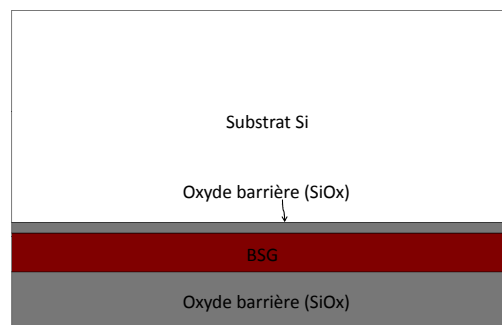


FIG. 4.19 – Schéma de principe du dopage à travers un oxyde barrière afin d'éviter la formation de SiB.

### 5.4.2 Atmosphère gazeuse durant la diffusion

Il est possible d'éviter la formation de SiB en introduisant de l'oxygène lors de la diffusion. Malheureusement, la diffusion sous oxygène n'empêche pas la formation de la phase riche en bore.

Nous pouvons supposer que l'oxyde capant déposé au dessus du BSG ne permet pas à l'oxygène de pénétrer et de réagir à l'interface BSG/Si pour dissocier la phase SiB.

Observons cependant les résultats en résistance carrée, pour la variation du temps de dépôt par exemple (fig. 4.20), en utilisant une atmosphère de diffusion neutre (sous azote) ou oxydante.

Une différence de résistance carrée apparaît, selon l'atmosphère de diffusion choisie, du fait de l'amélioration de la diffusion par l'oxygène (OED, voir section 5.2). La diffusion étant améliorée par la présence d'oxygène, cela signifie que malgré la présence de la couche capante, l'oxygène pénètre dans le silicium. Malgré cela, il ne réagit pas avec les précipités pour empêcher leur formation.

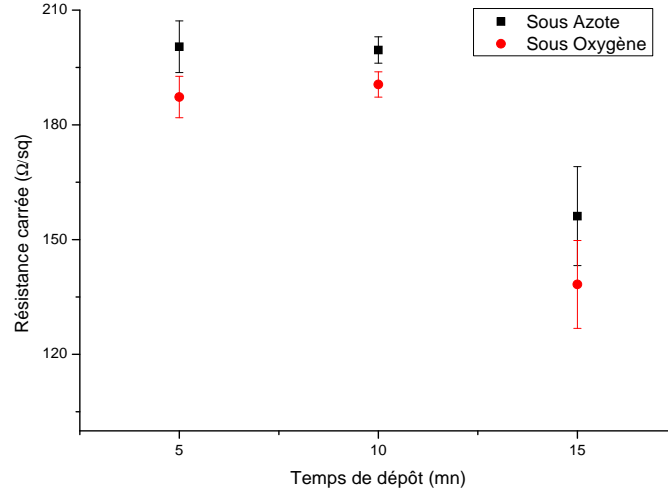


FIG. 4.20 – Variation de la résistance carrée en fonction du temps de dépôt pour deux atmosphères de diffusion différentes (azote ou oxygène)

#### 5.4.3 Traitement post diffusion - Low Thermal Oxidation (LTO)

Les solutions permettant d'éviter la formation des précipités ne donnant pas de résultats satisfaisants, une autre méthode pour enlever la couche riche en bore est l'oxydation thermique à basse température (LTO) après la diffusion (donc après leur formation).

Cette méthode consiste en la formation d'un oxyde thermique fin après la diffusion et le décapage du BSG, qui est ensuite retiré par une attaque HF.

Lorsque la quantité de bore diffusée est peu importante, il est relativement aisé de retirer le SiB ; un traitement LTO de 20 minutes suffit. Par contre, lorsque le dopage est plus important, il devient plus difficile de retirer la couche riche en bore.

Nous avons donc effectué ce traitement pour différents temps, soit 20, 30 et 40 minutes. Quelque soit le dopage, la couche s'enlève parfaitement au bout de 30 minutes. Cependant, l'application de ce traitement entraîne une augmentation de la résistance carrée de 10 à 20% (tableau 4.2). Évidemment, plus le temps du LTO est important, plus la résistance carrée en sera affectée.

Temps de LTO	Augmentation de la résistance carrée
20mn	11%
30mn	12%
40mn	18%

TAB. 4.2 – Augmentation de la résistance carrée en fonction du temps de LTO.

Nous avons aussi tenté d'éliminer la couche riche en bore à l'aide d'un traitement chimique CARO, qui consiste en une oxydation chimique dans une solution  $H_2SO_4 : H_2O_2$  1 : 1. Ce mélange est généralement utilisé pour nettoyer la surface avant le dépôt de couche anti-reflet par exemple. L'oxygène produit par la réaction réagit avec le silicium pour former de la silice de la même manière que pendant le LTO.

Ce procédé n'a pas révélé autant d'efficacité que le LTO. Généralement, le wafer après piranha présente encore quelques zones hydrophiles ; le SiB ne se formant pas uniformément, son retrait

ne l'est pas moins.

## 6 Conclusion

Le développement du procédé de dopage de type P a nécessité une phase d'optimisation expérimentale avant d'obtenir des résultats exploitables, puisque l'utilisation du PECVD est très peu mentionné dans la littérature.

Le principal verrou, révélé par l'étude bibliographique de la diffusion à partir d'un oxyde dopé, est la concentration en bore dans le BSG, qui peut limiter la source en dopant. Par une étude poussée de l'influence des débits des précurseurs, nous sommes parvenus à atteindre les conditions d'une source infinie de dopant. Les valeurs expérimentales obtenues sont d'ailleurs similaires à celles de la littérature.

Ce travail a également permis de mieux appréhender le comportement physico-chimique des différents réactifs durant le dépôt, ce qui a notamment permis de conclure sur le rôle non négligeable du silane sur le dopage. De plus, les débits de TMB étant relativement élevés, il serait intéressant de travailler à leur diminution, tout en gardant des débits de silane et de protoxyde d'azote raisonnables. La variation du temps de dépôt du BSG nous a ainsi montré qu'il est possible de minimiser le débit de TMB en augmentant le temps de dépôt.

Les paramètres de dépôt du BSG utilisés par la suite sont les suivants :

- Débit de TMB : 800 sccm,
- Débit de  $SiH_4$  : 50 sccm,
- Débit de  $N_2O$  : 1460 sccm,
- Temps de dépôt : 12 minutes.

L'utilisation d'une atmosphère oxydante pendant la diffusion entraîne une amélioration de la diffusion mais ne permet pas d'éviter la formation de la phase SiB. Il serait donc intéressant de travailler avec une oxydation humide, qui devrait permettre d'éviter la formation de SiB.

Enfin, la source déposée étant infinie, nous ne sommes plus limités par la source, mais plutôt par la température, qui permettrait d'obtenir des dopages plus élevés. C'est d'ailleurs ce que nous pouvons constater figure 4.18 : une diffusion à 900°C pendant 1 heure permet d'atteindre un dopage de 80  $\Omega/sq$ .



## Chapitre 5

# Étude de la formation de l'émetteur et du BSF pour la réalisation de cellules photovoltaïques silicium

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit les procédés permettant de former les zones fortement dopées  $n^+$  et  $p^+$  par diffusion thermique. Il a été remarqué que la diffusion phosphore induit la formation de précipités, néfaste pour la durée de vie de l'émetteur, et qu'il est possible de contrôler en jouant sur les paramètres de diffusion. Dans le cas de la diffusion bore, le travail s'est centré sur l'obtention d'un dopage convenant à son application comme BSF, tout en conservant une température de diffusion modérée, soit 850°C.

Ce chapitre est consacré à la réalisation de cellules solaires comprenant des zones diffusées à partir des procédés développés dans le cadre de la thèse. Dans une première partie, nous évaluerons l'effet de la variation des paramètres de diffusion de la zone  $n^+$ , l'émetteur, sur les performances de la cellule. La deuxième partie est consacrée à la réalisation de cellules solaires dont les zones fortement dopées en faces avant et arrière de la cellule sont obtenues par co-diffusion. Ce procédé innovant utilise le B-BSF obtenu par dépôt et diffusion d'un oxyde PECVD dopé au bore, dont l'obtention a été décrite dans le chapitre 4. Il s'agit donc de démontrer dans cette partie la faisabilité de ce procédé original, d'un point de vue laboratoire et industriel.

Mais avant tout chose, il est nécessaire de décrire précisément le procédé expérimental utilisé, notamment pour la fabrication de cellules monocristallines. En effet, hormis quelques différences inhérentes au procédé de co-diffusion, nous avons utilisé un procédé similaire pour réaliser des cellules avec différents types d'émetteurs et des cellules contenant un émetteur et un BSF bore obtenus par co-diffusion.

### 1 Protocole expérimental standard

Dans le cadre de nos deux études, deux types de cellules solaires sont réalisés : les unes sont fabriquées à partir de substrats monocristallins de type Cz (scSi), avec un procédé de laboratoire, c'est à dire que les contacts sont formés par photolithographie. Les autres sont des cellules de type industriel, sur substrat multicristallin (mcSi), dont les contacts sont sérigraphiés.

En ce qui concerne les cellules mcSi, le protocole est proche de celui présenté figure 1.5. Nous modifions seulement les étapes de diffusion en fonction de l'étude. Les substrats multicristallins, d'une surface de 125 cm × 125 cm, ont une résistivité de 2  $\Omega.cm$  environ et une épaisseur de 220  $\mu m$ . Ils sont issus du même lingot (appairés).

La fabrication de cellules au laboratoire est plus complexe ; nous allons donc détailler les étapes et les verrous de ce procédé. Le protocole de fabrication pour les cellules monocristallines

est présenté dans la figure 5.1. Toutes les étapes de fabrication des cellules ont été effectuées au laboratoire. Sur chaque wafer 4" (Cz, dopé P, d'orientation 100) sont formées 9 cellules de 2 cm × 2cm, ainsi que deux motifs TLM afin d'extraire la résistance de contact de l'émetteur. Les cellules fabriquées n'ont pas été texturisées. En effet, bien que nous ayons une méthode de texturisation efficace, par TMAH [148], pour des raisons techniques, elle n'est pas encore adaptée aux wafers 4".

Nous commençons par un dépôt d'un oxyde barrière  $SiO_x$  par PECVD (figure 5.1, étape 1). Cet oxyde, d'une épaisseur supérieure à 350 nm permettra la définition des zones actives du wafer. Par photolithographie et gravure HF, 9 carrés de 2 cm × 2 cm sont ouverts (étape 2, masque de photolithographie positif). Hors de ces zones, l'oxyde joue le rôle de barrière à la diffusion. Cette technique permet d'éviter une ouverture de jonction. Après l'ouverture des zones actives, un nettoyage CARO est effectué : le wafer est inséré dans une solution de  $H_2O_2 : H_2SO_4$  (1 : 1) pendant 15 minutes. Juste avant le diffusion, nous effectuons une gravure HF 2%, afin de retirer l'oxyde fin formé lors du CARO.

Une fois les zones actives définies, une diffusion  $POCl_3$  dans le four Lydop est réalisée, qui permet la formation de l'émetteur (étape 3). Puis, la couche anti-reflet est déposée par PECVD. Les paramètres de dépôt permettent d'obtenir une couche de nitrure d'indice 2 et d'une épaisseur de 77 nm environ (étape 4), identique à celle que nous avons utilisée lors de l'étude de la passivation de l'émetteur (chapitre 3).

L'étape 5 permet la formation des contacts en face avant. Nous avons optimisé la surface des contacts à l'aide des calculs présentés dans le chapitre 2, paragraphe 1.2. La géométrie des contacts utilisée est la suivante :

- 13 doigts de 50  $\mu m$  de large,
- 1 bus bar de 350  $\mu m$  de large,
- facteur d'ombrage de 5%.

Deux plots carrés de 800  $\mu m$  de large sont également ajoutés de part et d'autre du bus bar afin de faciliter la prise de contact pour les caractérisations électriques. L'ajout de ces plots augmente le taux d'ombre, qui passe à 10%.

La formation des contacts de la face avant par photolithographie est l'étape la plus critique du procédé. L'utilisation de la photolithographie en mode négatif permet de protéger les zones qui ne seront pas métallisées. Après la photolithographie, la résine est déposée partout, sauf dans les zones à métalliser. Le nitrure présent dans ces zones est gravé par une solution d'acide fluorhydrique tamponnée (BOE). Puis, le métal est déposé par évaporation sur la face avant (Titane-Palladium-Argent d'épaisseurs respectives 50nm, 50nm, 600nm). Les zones non recouvertes de résines sont alors recouvertes de métal . On retire alors la résine et le métal qui se trouve par dessus ; il ne reste alors du métal que sur les zones à métalliser : c'est le lift off.

Durant la thèse, nous avons souvent été confrontés à des problèmes lors du lift off. La réussite du lift off est liée aux paramètres de photolithographie (type de résine, temps/température de recuit, mais aussi puissance de la lampe, temps d'éclairement...). Les changements de lampe et de résine ont parfois contraint à des réajustements des paramètres de lithographie, qui ne se sont pas toujours révélés optimaux. Ainsi, le contact Ti Pd Ag devrait être d'excellente qualité et nous prodiguer de bonnes valeurs de facteur de forme (qui peuvent être supérieurs à 80%). Cependant, les difficultés pour retirer le métal dans les zones qui n'étaient pas censées être métallisées ont souvent entraîné une fragilisation des doigts de métallisation, résultant en des faibles valeurs de facteurs de forme, autour de 70%. Finalement, nous avons réussi à obtenir des paramètres de photolithographie facilitant le retrait de la résine. Ainsi, sur les derniers lots de cellules réalisés, nous avons réussi à obtenir des valeurs de facteur de forme, souvent supérieures à 75 %.

Une fois le métal retiré, les futures cellules subissent un recuit RTA à 350°C pendant 30


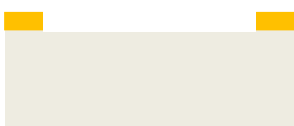
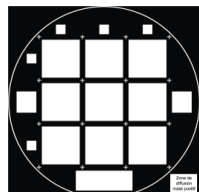
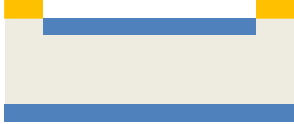

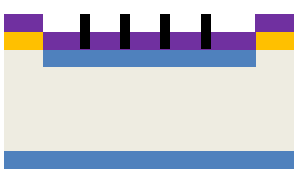
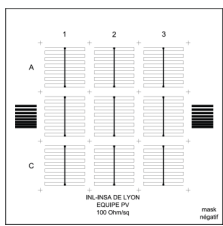

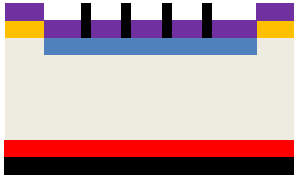
	<p><b>Etape 1</b> Dépôt d'une couche de <math>\text{SiO}_x</math> (barrière de diffusion) par PECVD</p>
	<p><b>Etape 2</b> Ouverture de la barrière de diffusion</p> 
	<p><b>Etape 3</b> Diffusion <math>\text{POCl}_3</math> → Formation de l'émetteur</p>
	<p><b>Etape 4</b> Gravure du PSG Dépôt de la CAR</p>
	<p><b>Etape 5</b> Ouverture du SiN Dépôt Ti/Pd/Ag Lift-off Recuit FAV : RTA 350°C 30sec</p> 
	<p><b>Etape 6</b> Dépôt d'aluminium en face arrière (4 <math>\mu\text{m}</math>)</p>
	<p><b>Etape 7</b> Recuit FAR : paramètres variables → Formation du BSF</p>

FIG. 5.1 – Schéma des différentes étapes de fabrication de cellules photovoltaïques au laboratoire, avec un BSF aluminium.



secondes. Ce recuit permet une meilleure adhésion du contact avec la surface.

L'étape 6 permet la formation du contact arrière. Une couche d'aluminium de  $4\ \mu\text{m}$  environ est déposée par évaporation. Enfin, la cellule subit à nouveau un recuit RTA, dont les paramètres ont été adapté suivant le type de cellule fabriquée (étape 7). Nous verrons dans les parties suivantes qu'il est crucial d'optimiser cette étape. Sur la figure 5.1, nous avons intentionnellement représenté un BSF formé par aluminium, utilisé dans la partie 2. Les modifications du protocole, apportées par l'utilisation d'un oxyde dopé au bore et résultant en la formation d'un B-BSF, seront abordées dans la partie 3.

La figure 5.2 présente le résultat final, un wafer 4" comprenant 9 cellules et deux contacts TLM.

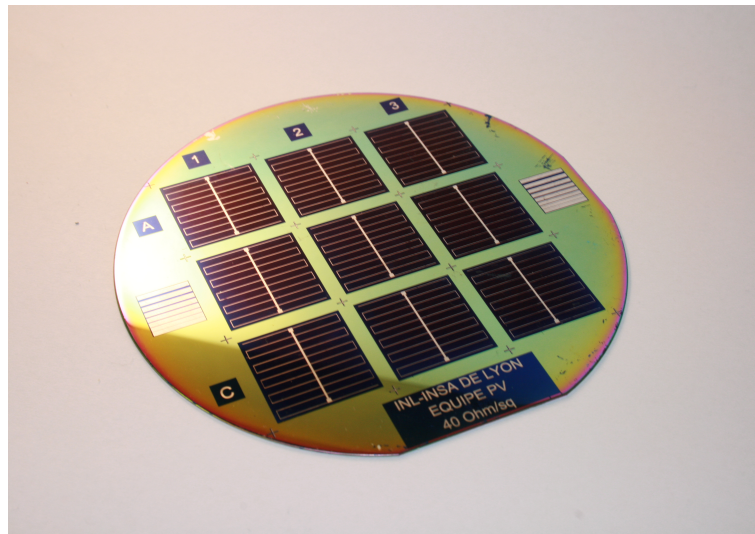


FIG. 5.2 – Résultat final obtenu après l'application du protocole de réalisation de cellules sur wafer 4".

Le protocole expérimental étant connu, nous allons maintenant présenter les résultats obtenus sur la fabrication de cellules (qu'elles soient de type laboratoire ou industriel) mettant en oeuvre les procédés de diffusion développés dans les chapitres précédents.

## 2 Réalisation de cellules photovoltaïques à partir de différents types d'émetteurs

L'étude sur la passivation des émetteurs obtenus par diffusion Lydop a permis de montrer le rôle positif de l'adaptation des paramètres de diffusion sur la durée de vie dans l'émetteur (Chapitre 3). Il s'agit maintenant de confirmer ou non, que cette effet positif permet également une amélioration des performances de la cellule solaire. En effet, la durée de vie dans l'émetteur n'est pas le seul paramètre dont il faut tenir en compte pour améliorer le rendement ; si l'on modifie l'architecture de l'émetteur afin d'optimiser sa passivation, cela peut avoir une influence sur la résistance série, comme cela a été constaté dans le chapitre 2.

Cette partie présente donc les résultats obtenus sur des cellules mono et multicristallines, à partir de différents types d'émetteurs.

## 2.1 Résultats obtenus sur substrats monocristallins

Les cellules monocristallines sont des cellules de petites surfaces, fabriquées au sein du laboratoire selon le procédé décrit plus haut. Dans le cadre de cette étude, le BSF est créé par la formation d'alliage AlSi. Nous avons mentionné l'importance de l'optimisation du recuit des contacts arrières. L'optimisation de ce recuit pour l'obtention d'un Al-BSF idéal est abordée. Puis, les résultats obtenus pour différents paramètres de diffusion suivant les observations effectuées au chapitre 3 seront présentés.

### 2.1.1 Optimisation du recuit des contacts en face arrière

La dernière étape de la fabrication des cellules consiste en un recuit des contacts en face arrière. Lorsque l'aluminium permet également la formation de l'Al-BSF, ce recuit doit permettre :

- la formation du BSF,
- l'amélioration de la résistance de contact entre le métal et le semi-conducteur,
- la diffusion de l'hydrogène pour permettre la passivation.

Ces trois points ont des exigences différentes ; l'optimum thermique de formation du BSF ne va pas forcément correspondre à celui de la diffusion d'hydrogène par exemple. Il a donc été nécessaire d'optimiser le recuit des contacts (que nous appellerons recuit FAR), afin d'obtenir les meilleurs résultats cellules.

Nous effectuons un recuit RTA similaire à celui présenté lors de l'étude sur l'effet du recuit sur la passivation de l'émetteur (chapitre 3, fig. 3.17). Le premier palier est gardé constant, soit à 350°C pendant 30 secondes. La température et le temps du deuxième palier sont, par contre, modifiés et nous cherchons alors l'optimum du couple temps/température.

L'optimum de recuit pour la passivation, établi au chapitre 3, d'un émetteur de 60  $\Omega/sq$  est de 650°C 30 sec. A cette température, nous observons une forte dégradation du facteur de forme, qui vaut alors 35%. Le pseudo facteur de forme reste correct, 79,1%. La dégradation du facteur de forme est donc due à une augmentation de la résistance série (évaluée à plus de 12  $\Omega.cm^2$ ). L'utilisation de ce type de recuit pour la fabrication de cellule est donc à proscrire.

Le tableau 5.1 présente une partie représentative des résultats électriques obtenus lors de l'optimisation des contacts. Les grandeurs présentées sont la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le pseudo facteur de forme, quantités ayant varié le plus lors de l'optimisation et permettant de conclure sur la qualité du recuit.

Température	$V_{co}$ (mV)	FF (%)	PFF (%)	Temps	$V_{co}$ (mV)	FF (%)	PFF (%)
800°C	604	66	79	5 sec	603	59	78
810°C	<b>610</b>	<b>71</b>	79	10 sec	<b>605</b>	<b>60</b>	77
820°C	591	50	64	20sec	548	56	61

TAB. 5.1 – Tension de circuit ouvert  $V_{co}$ , facteur de forme FF et pseudo facteur de forme PFF obtenus pour différents paramètres de recuit : la variation de température est effectuée avec un temps de 1 seconde, la variation de temps est effectuée à une température de 750°C.

La tension de circuit ouvert varie de plus de 10mV lorsque la température varie de 10°C, ce qui suggère l'importance de l'optimisation des paramètres de recuits.

De plus, une température ou un temps trop élevé entraînent une baisse de tous les paramètres présentés dans le tableau. Dans ce cas, une baisse du pseudo facteur de forme est observée : elle traduit une diminution de la résistance parallèle et par conséquent un budget thermique trop grand qui entraîne des court-circuits à travers l'émetteur. La baisse de la résistance parallèle

engendre de plus, une diminution du FF ainsi que du  $V_{co}$ .

Le rendement quantique interne est mesuré pour certaines des cellules (figure 5.3). La seule amélioration entre 800 et 810°C vient d'une meilleure passivation de la face avant, le rendement quantique en face arrière restant similaire. L'amélioration du  $V_{co}$  de 604 à 610 mV est donc due à une baisse des recombinaisons dans l'émetteur, grâce à la passivation par l'hydrogène.

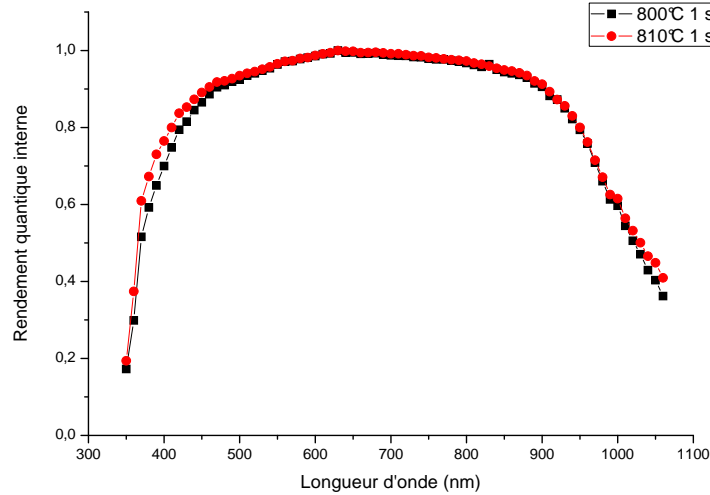


FIG. 5.3 – Rendement quantique interne normalisé, pour deux recuits RTA des contacts arrières de 1 seconde à 800°C et 810°C.

Le couple temps température optimal est donc de **810°C, 1 seconde**.

Habituellement, un bâti d'évaporation du laboratoire est utilisé pour déposer l'aluminium. Nous avons également utilisé la sérigraphie d'une pâte d'aluminium, effectuée chez Photowatt Technologies. Nous avons observé le même optimum temps/température (810°C, 1 seconde) lorsque nous réalisons les cellules avec de l'aluminium sérigraphié. Ce sont donc ces paramètres qui seront utilisés pour l'étape de recuit des contacts pour toutes les cellules réalisées avec un BSF formé par aluminium.

Cependant, nous observons des tensions de circuit ouvert bien plus élevées lorsque l'aluminium est sérigraphié. Alors que le  $V_{co}$  est de 610 mV avec 4  $\mu m$  d'aluminium évaporé, il vaut 631 mV avec de l'aluminium sérigraphié. Les courbes de rendement quantique pour ces deux types de dépôt d'aluminium montrent également une amélioration du rendement de collection au dessus de 900 nm, due à une meilleure formation du BSF (figure 5.4).

Nous avons évoqué dans le chapitre 2 l'importance de l'épaisseur d'aluminium déposé pour la formation de la jonction  $p^+$ . Lorsque l'aluminium est déposé par évaporation, la quantité à déposer est limitée, ne dépassant pas 4  $\mu m$ , ce qui résulte en une largeur du BSF de 2  $\mu m$  maximum. Par contre, l'aluminium sérigraphié, déposé en plus grande quantité, permet de former un BSF beaucoup plus profond. Il en résulte une augmentation de la tension de circuit ouvert, ainsi qu'une amélioration du rendement de collection, comme observé sur la figure 5.4. Cependant, l'aluminium sérigraphié conduit moins bien comparé à l'évaporé ; le facteur de forme en sera affecté : il passe de 71 à 68%.

L'optimisation du recuit des contacts a donc permis de maîtriser ce dernier et de constater la différence entre un contact sérigraphié et évaporé.

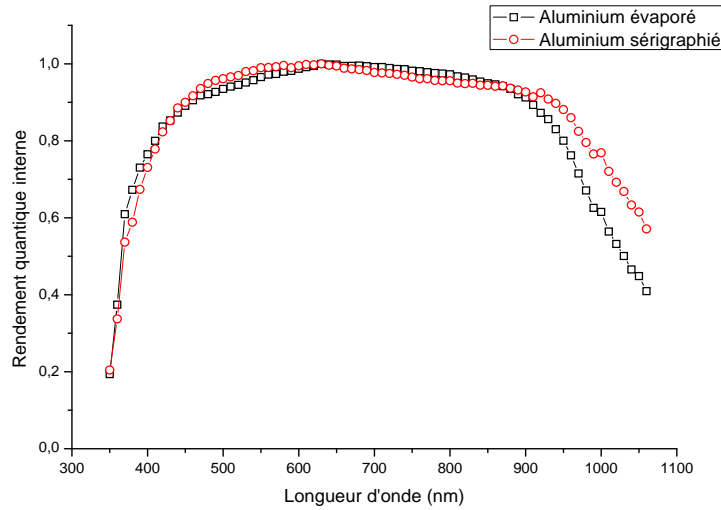


FIG. 5.4 – Rendement quantique interne normalisé pour des cellules dont le contact arrière est formé par aluminium évaporé ou sérigraphié.

### 2.1.2 Performances des cellules avec différents émetteurs

Il reste à évaluer les performances de la cellule pour différents types d'émetteurs. Différents types de diffusions sont effectués à l'INL (tableau 5.2). Le tableau fait également état de la résistance carrée obtenue pour chaque diffusion. Les paramètres de diffusion observés sont la température, le rapport  $POCl_3/O_2$  et le temps de préoxydation. Puis le protocole standard est appliqué (voir partie 1). L'aluminium est sérigraphié chez Photowatt sur la face arrière. Les contacts sont recuits dans le four RTA de l'INL pour former le BSF, en suivant l'optimum établi plus haut, soit à 810°C pendant 1 seconde.

Nom	$\rho$	T°	Rapport $POCl_3/O_2$	Temps préoxydation	Rsq
Unité	$\Omega.cm$	°C	-	mn	$\Omega/sq$
825°C	6-9	825	1,25	15	86
Standard	6-9	850	1,25	0	51
PO=0,6	6-9	850	0,6	0	64
Preox 30 mn	6-9	850	1,25	30	56

TAB. 5.2 – Conditions de diffusion et résistance carrée obtenue pour les différentes cellules réalisées au laboratoire.)

La mesure des I(V) sous obscurité, permettant d'obtenir les paramètres  $J_{01}$ ,  $J_{02}$  et Rsh, a donné des résultats très hétérogènes, sur un même wafer (ayant subi la même diffusion), surtout pour le courant  $J_{02}$ .

Nous attribuons ces variations à l'étape de formation des contacts, par photolithographie et lift off. La difficulté de retrait du métal dans certaines zones a pu dégrader la cellule. La jonction est par endroit atteinte, résultant en une augmentation du  $J_{02}$ . Cependant, les valeurs de PseudoFF supérieures à 80%, traduisent une qualité acceptable de la jonction, et peu de courants de fuite.

Nous avons donc choisi de nous baser sur d'autres résultats afin d'évaluer la qualité de l'émetteur, et son effet sur les résultats cellules. L'introduction d'un wafer Fz fortement résistif lors de la diffusion permet de déterminer le courant de saturation, avant et après dépôt et recuit

du nitrure, comme cela a été présenté dans le chapitre 3.

Connaissant ce rapport, nous pouvons évaluer le courant de saturation total [42] :

$$J_{0e} = F \cdot J_{0e,metal} + (1 - F) J_{0e,SiN} \quad (5.1)$$

où  $J_{0e,metal}$  (fA) est le courant de saturation sous les métallisations ; nous utilisons par extrapolation le courant de saturation obtenu avant le dépôt de la couche de nitrure.  $J_{0e,SiN}$  (fA) est le courant de saturation de l'émetteur obtenu après dépôt et recuit du nitrure.  $F$  est le taux d'ombre, que nous prenons égal à 10%.

Une fois le courant de saturation connu, nous pouvons déduire la limite de tension de circuit ouvert  $V_{co,limit}$  imposée par le courant de saturation de l'émetteur [40] :

$$V_{co,limit} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{cc}}{J_{0e}} \right) \quad (5.2)$$

avec  $kT/q$  qui vaut 25,9 mV à 25°C. Le courant de court circuit  $J_{CC}$  est supposé égal à 33  $mA.cm^{-2}$ , une valeur moyenne obtenue pour nos cellules.

Le tableau 5.3 donne les résultats obtenus pour les cellules fabriquées au laboratoire. Il inclut les valeurs de courant de saturation avec métal, SiN et totale. De plus, nous avons ajouté dans ce tableau des indications permettant de conclure sur la contactabilité des émetteurs fabriqués : le facteur de forme, la résistance de contact (obtenue par mesure TLM) et la résistance série extraite des mesures IV sous éclaircissement et SunVoc.

Nous observons une corrélation entre ces mesures ; suggérant une influence élevée de la résistance de contact sur la résistance série, et par conséquent, sur le facteur de forme.

Nom	FF	$\rho_c$	$R_s$	$J_{0e,metal}$	$J_{0e,SiN}$	$J_{0e}$	$V_{co,limit}$
Unité	%	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	fA	fA	fA	V
825°C	71,7	$2.10^{-4}$	1,9	520	177	211,3	0,669
Standard	69,5	$2,3.10^{-4}$	(2,4)	472	299	316,3	0,657
PO=0,6	66,7	$0,3.10^{-4}$	(3,1)	451	191	217	0,667
Preox 30 mn	69,6	$1,6.10^{-4}$	(2,5)	525	300	322,5	0,657

TAB. 5.3 – Conditions de diffusion et passivation obtenues pour les différentes cellules réalisées au laboratoire.

Enfin, les figures 5.5(a) et 5.5(b) donnent les résultats électriques obtenus par des mesures IV sous éclaircissement.

L'ajout d'un étape de préoxydation (de 0 à 30 minutes) modifie peu le courant de court circuit et la tension de circuit ouvert. Au vu des résultats de passivation (tableau 5.3), il semble que la préoxydation de 30 minutes n'apporte pas d'amélioration en ce qui concerne les recombinaisons dans l'émetteur ; le courant de saturation de l'émetteur varie peu, par conséquent, la limite de  $V_{co}$  reste la même. Ce résultat est assez surprenant, compte tenu de ceux obtenus lors de l'étude de la passivation de l'émetteur. En effet, une préoxydation de 15 minutes permet une diminution du  $J_{0e}$  de 250 fA (pour 0mn) à 174 fA ! Il serait donc peut-être préférable d'utiliser une préoxydation de 15 minutes seulement.

Le facteur de forme est également stable (la résistance de contact n'est pas affectée par la préoxydation) et il n'y a donc pas d'augmentation significative du rendement.

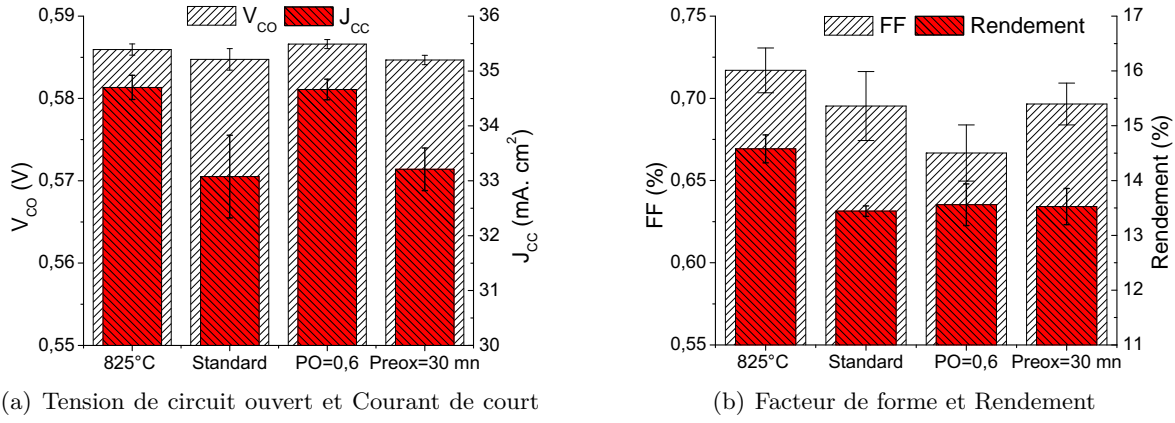


FIG. 5.5 – Résultats électriques des cellules réalisées avec différents émetteurs (Moyenne sur 4 cellules). Les caractéristiques correspondantes à chaque émetteur sont données dans le tableau 5.2

La baisse du rapport  $POCl_3/O_2$ , de 1,25 à 0,6, permet une augmentation du courant de circuit ouvert et de la tension de circuit ouvert. L'amélioration du  $V_{co,limit}$  traduit le rôle prépondérant de la qualité de l'émetteur sur l'augmentation du  $V_{co}$ . Ce gain peut être corrélé à une baisse de la quantité de précipités, comme constaté au chapitre 3.

L'effet sur le facteur de forme est conforme à ce que nous attendons : le contact métal/semi-conducteur est moins bon lorsque le rapport  $POCl_3/O_2$  diminue. Dans le chapitre 3, nous avons constaté qu'une diffusion avec un rapport  $POCl_3/O_2$  de 0,75 permet d'atteindre une concentration en surface de  $3.10^{20} cm^{-3}$ . Un rapport de 0,6 donnera donc une concentration en surface encore plus faible, entraînant une diminution de la résistance de contact, comparé à un rapport de 1,25, où la concentration en surface dépasse  $4.10^{20} cm^{-3}$  (figure 3.9(a)). Cependant, l'augmentation du courant et de la tension contrebalance cette baisse, résultant en une légère augmentation du rendement, également constatée par Bertram *et al.* [74].

Les résultats les plus prometteurs sont observés avec une baisse de la température. Lorsque la diffusion est effectuée à 825°C, avec une étape de préoxydation de 15 minutes, nous constatons une augmentation du  $J_{cc}$  et du  $V_{co}$ .

De plus, le facteur de forme est amélioré. Nous attribuons cette amélioration à une meilleure réussite de la fabrication de la cellule, notamment des contacts, puisque la résistance de contact est comparable à celle obtenue après une diffusion à 850°C (tableau 5.3). A 825°C, la concentration en surface est d'environ  $3.10^{20} cm^{-3}$  (figure 3.7), ce qui nous assure qu'à cette concentration, nous obtenons un contact ohmique de qualité. Nous constatons donc une amélioration du rendement, comparé à une diffusion à 850°C, de plus de 1% absolu.

Enfin, le rendement quantique interne donne des résultats en adéquation avec les résultats obtenus par la caractérisation électrique (figure 5.6).

A part une modification aux faibles longueurs d'onde, le rendement quantique interne pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm n'est pas modifié, démontrant ainsi que la modification des paramètres de diffusion n'a un effet que sur la probabilité de collecte en face avant. L'ajout d'une étape de préoxydation de 30 minutes permet une amélioration minimale du RQI aux faibles longueurs d'onde. Par contre, comme nous l'avions déjà constaté lors des mesures de  $J_{cc}$ , l'utilisation d'un rapport de gaz plus faible ou d'une température de 825°C, induit un gain non négligeable dans le rendement quantique interne.

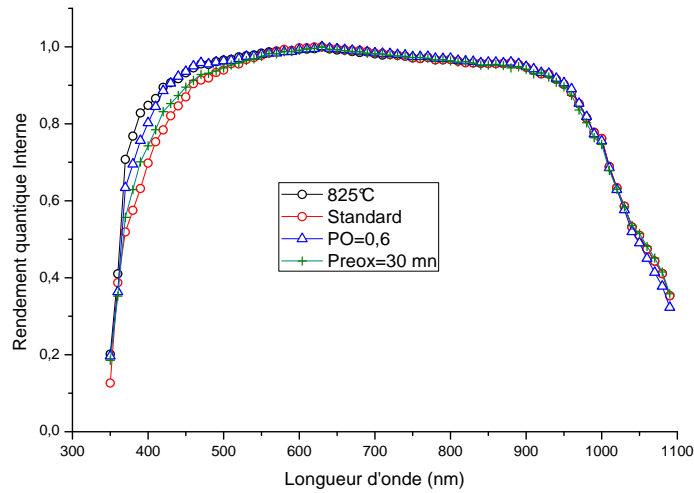


FIG. 5.6 – Rendement quantique interne pour les cellules monocristallines dont la formation de l'émetteur est effectuée avec différents paramètres de diffusion.

Le changement des paramètres de diffusion permet donc une diminution de la taille de la zone morte et donc une amélioration des performances de la cellule, plus ou moins marquée selon le paramètre modifié.

### 2.1.3 Influence du dopage du substrat

Nous avons également réalisé des cellules à partir d'un substrat plus dopé, soit avec une résistance de  $4 \Omega.cm$  au lieu de  $6-9 \Omega.cm$ . Les 9 cellules sont réalisées avec les mêmes paramètres que le cellule  $825^\circ C$ . La diminution de la résistivité permet une augmentation non négligeable du  $V_{oc}$ . En moyenne, il passe de  $586 mV$  à  $604 mV$ , soit un gain de presque  $20 mV$ .

Lorsque le substrat est plus fortement dopé, la hauteur de barrière de potentiel entre les zones  $n^+$  et p de la cellule augmente. Ainsi, la tension de circuit ouvert croît.

Cependant, une trop grande augmentation du dopage entraînerait une baisse de la longueur de diffusion (due aux recombinaisons Auger notamment) et par conséquent de la durée de vie.

La figure 5.7, obtenue à partir de simulations PC1D donne une illustration de ce phénomène. La tension de circuit ouvert dépend énormément du dopage du substrat ; une variation d'un ordre de grandeur, soit de  $1 \Omega.cm$  à  $10 \Omega.cm$  entraîne une diminution de  $V_{co}$  de plus de  $30 mV$ . Ce résultat se situe dans les mêmes ordres de grandeur de ce que nous avons observé expérimentalement.

L'optimum de résistivité permettant d'obtenir une tension de circuit ouvert maximale est ici d'environ  $0,15 \Omega.cm$ . Pour celle-ci, le compromis entre les recombinaisons et la hauteur de barrière est maximal.

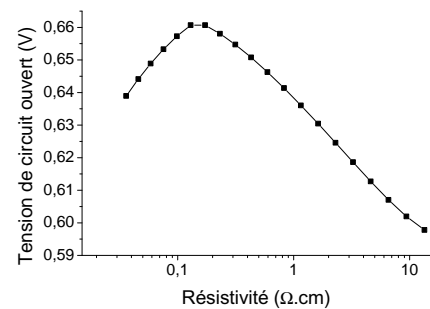


FIG. 5.7 – Simulation PC1D de la tension de circuit ouvert en fonction de la résistivité du substrat P. Les paramètres de simulation correspondent à ceux présentés dans le tableau 2.1, avec une durée de vie de  $300 \mu s$ .

Par la suite, nous avons travaillé avec des wafers de plus faible résistivité ; nous utilisons des

wafers Cz dopé bore de  $1,12 \Omega.cm$ .

La figure 5.8 présente deux courbes  $J(V)$ , l'une obtenue pour une résistivité de substrat de  $6-9 \Omega.cm$  (soit la meilleure cellule obtenue lors de la série présentée plus haut), l'autre avec un substrat de  $1,12 \Omega.cm$ .

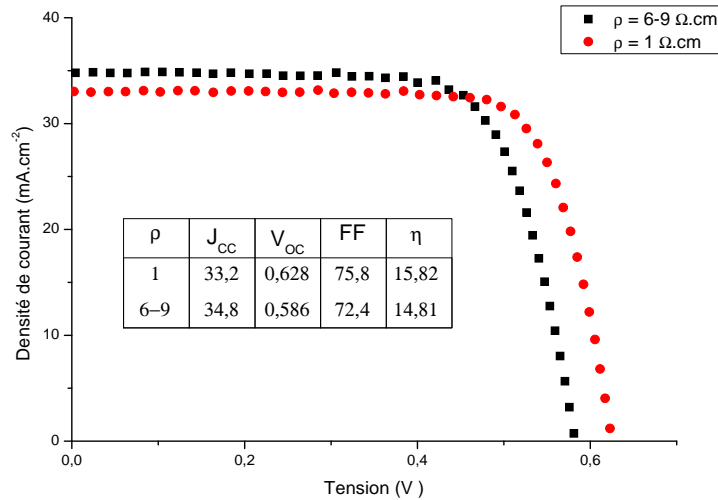


FIG. 5.8 – Caractéristique JV obtenue pour deux résistivités :  $1,12 \Omega.cm$  et  $6-9 \Omega.cm$ . Le courant est donné en densité de courant. La figure donne également les grandeurs caractérisant la cellule ( $J_{cc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  et  $\eta$ ).

Malgré une légère diminution du courant de court-circuit (principalement due à une mauvaise qualité de la couche anti reflet), l'utilisation d'un substrat moins résistif permet de gagner plus de 40 mV en tension de circuit ouvert, ce qui permet d'augmenter le rendement de 1% en absolu.

Après avoir optimisé le recuit de la face arrière, la réalisation de cellules à partir de différents émetteurs au sein du laboratoire a permis de constater que les paramètres de diffusion qui avaient été positifs pour la passivation de l'émetteur le sont également pour les performances de la cellule.

Un temps de préoxydation de 30 minutes n'entraîne pas une amélioration significative du  $J_{oe, SiN}$ . Par contre, la variation du rapport des gaz est positive, et c'est également le cas de l'utilisation d'une température de diffusion plus faible. D'ailleurs, le travail à  $825^\circ C$  couplé à une préoxydation de 15 minutes, permet d'obtenir des résultats maximaux. L'utilisation d'une préoxydation de 15 minutes avec une diffusion à  $850^\circ C$  peut donc permettre une amélioration par rapport au standard, et sera d'ailleurs appliquée par la suite.

## 2.2 Résultats obtenus sur substrats multicristallins

Les cellules multicristallines ont été réalisées en collaboration avec Photowatt Technologies. L'étude comprend cinq lots de 4 wafers, dont les caractéristiques sont décrites dans le partie 1.

Le premier lot sert de référence ; tout le procédé est effectué chez Photowatt, nous l'appellerons Standard PW.

Les 4 autres lots subissent une diffusion au laboratoire, dont les paramètres varient. Le reste du procédé est ensuite accompli chez Photowatt, selon le protocole décrit figure 1.5. Le nom du lot correspond à la caractéristique de la diffusion (tableau 5.4). La résistance carrée obtenue est également renseignée dans le tableau.



Nom Lot	T°	Rapport $POCl_3/O_2$	Temps préoxydation	Rsq
Unité	°C	-	mn	$\Omega/sq$
Standard PW	-	-	-	45
PO=0,6	850	0,6	0	64
Standard INL	850	1,25	0	54
Preox 15 mn	850	1,25	15	56
Preox 30 mn	850	1,25	30	57

TAB. 5.4 – Conditions de diffusion et de dopage pour les cellules multicristallines.

### 2.2.1 Performances des cellules avec différents émetteurs

Les paramètres de diffusion que nous choisissons d'observer sont le temps de préoxydation et le rapport  $POCl_3/O_2$  : le rapport  $POCl_3/O_2$ , via les cellules standard INL et PO=0,6, et le temps de préoxydation, à travers les cellules standard INL, Preox 15 mn et Preox 30mn. Ce sont ces deux paramètres qui s'étaient avérés les plus influents sur la qualité recombinante de l'émetteur et sur la zone morte. Comme dans le cas des cellules monocristallines, nous pouvons espérer une augmentation du  $V_{co}$  et du  $J_{cc}$ . Par contre la modification du profil peut avoir une influence sur le facteur de forme, qui caractérise la résistance série.

Nous n'avons pas introduit de wafers Fz pour déterminer le  $V_{co,limit}$ . La caractérisation de la qualité de l'émetteur est donc effectuée en extrayant le paramètre  $J_{01}$  à partir des mesures SunVoc. En effet, la reproductibilité de la métallisation par sérigraphie permet dans ce cas d'utiliser cette méthode. Elle permet également d'extraire le  $J_{02}$  et la résistance parallèle  $R_p$  (tableau 5.5). Est également incluse dans ce tableau la résistance de contact, déduite en utilisant la méthode de Berger [149].

Enfin, les résultats électriques déduits des différentes diffusions sont présentés sur les figures 5.9(a) et 5.9(b).

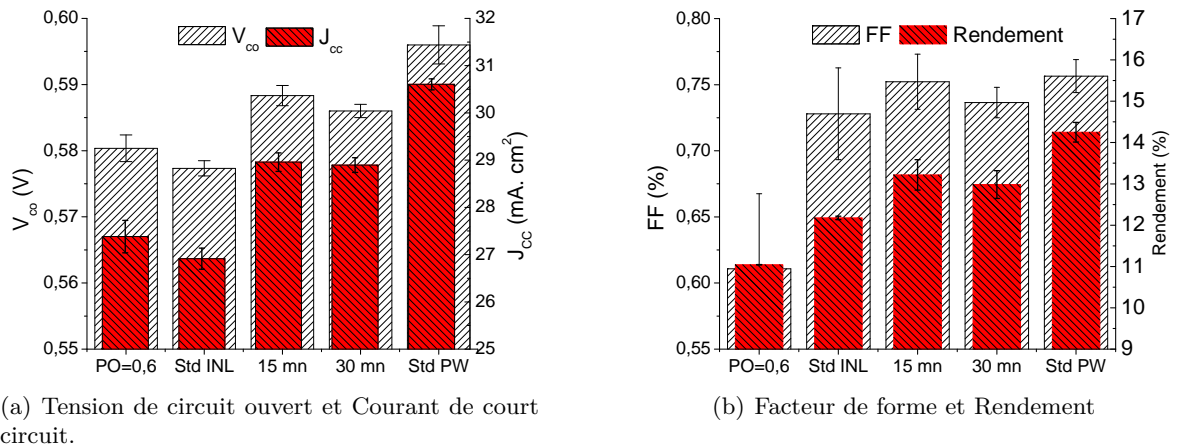


FIG. 5.9 – Résultats électriques des cellules réalisées avec différents émetteurs (Moyenne sur 4 cellules). Les caractéristiques correspondantes à chaque émetteur sont données dans le tableau 5.4

Une diminution du rapport  $POCl_3/O_2$  (de 1,25 à 0,6) entraîne une amélioration de la tension de circuit ouvert et du courant de court circuit du fait de la réduction des recombinaisons (due à la diminution de la zone morte et du dopage effectif).

Par contre, la diminution du dopage rend l'émetteur plus difficilement contactable. Le facteur

de forme perd 10%. Plus précisément, le tableau 5.5 permet d'attribuer la baisse de facteur de forme à une augmentation de la résistivité de contact  $\rho_c$ . La diminution du rapport  $POCl_3/O_2$  induit également une augmentation du  $J_{02}$  et une baisse de la résistance parallèle, que nous pouvons affecter à un court circuit de l'émetteur. L'émetteur formé étant trop fin, la fritte de verre permettant de traverser le nitrure pour prendre le contact court-circuite par endroit l'émetteur.

Le gain en courant et en tension ne permet donc pas une augmentation du rendement par une diminution du rapport  $POCl_3/O_2$ . Le rendement est dominé par l'influence du facteur de forme : il perd 1,3% absolu. La diminution du rapport  $POCl_3/O_2$  ne semble donc pas viable pour une application industrielle, dans cette gamme du moins. Une solution pour profiter des effets positifs de la variation de ce paramètre serait d'augmenter le temps de diffusion, afin d'éviter les court-circuits [76]. De plus, un rapport légèrement plus élevé permettrait d'obtenir une concentration de phosphore en surface plus élevée et par conséquent une meilleure contactabilité avec la pâte de sérigraphie.

Nom Lot	FF	$\rho_c$	$J_{01}$	$J_{02}$	$R_p$
Unité	%	$\Omega.cm^{-2}$	$A.cm^{-2}$	$A.cm^{-2}$	$\Omega.cm^2$
PO=0,6	63	$6.10^{-2}$	$8,3.10^{-8}$	$1,1.10^{-4}$	695
Standard INL	73	$2,2.10^{-2}$	$3,9.10^{-7}$	$7,8.10^{-5}$	785
Preox 15 mn	75	$3,2.10^{-2}$	$1,6.10^{-8}$	$4,9.10^{-5}$	1133
Preox 30 mn	74	$3,2.10^{-2}$	$1,1.10^{-8}$	$4,6.10^{-5}$	1117
Standard PW	75	$1.10^{-2}$	$1,4.10^{-9}$	$3,4.10^{-5}$	1518

TAB. 5.5 – Résultats électriques influant sur le facteur de forme pour les différentes cellules multicristallines. La résistance de contact est déterminée par la méthode de Berger [149].  $J_{01}$ ,  $J_{02}$  et  $R_p$  sont issus des mesures SunVoc.

Le deuxième paramètre induisant une amélioration de la qualité passivante de l'émetteur est le temps de préoxydation. Trois lots de cellules permettent d'évaluer l'influence de ce paramètre, par une variation de préoxydation (0, 15 et 30 minutes). L'introduction de la préoxydation induit une diminution de la concentration en surface et de la zone morte.

La baisse de la concentration en surface agit peu sur le facteur de forme, qui croît même légèrement. Malgré une augmentation de la résistance de contact, on constate une diminution des courants de saturation  $J_{01}$  et  $J_{02}$  et une augmentation de la résistance parallèle, qui ont un effet favorable sur le facteur de forme, lorsqu'on ajoute une étape de préoxydation (tableau 5.5).

La diminution du courant de saturation  $J_{01}$  traduit également l'amélioration de la passivation de l'émetteur :  $J_{01}$  prend en compte le courant de saturation de l'émetteur et de la base. Une baisse de ce dernier peut donc être attribuée à une diminution du  $J_{0e}$ . Par conséquent, on constate une amélioration de la tension de circuit ouvert grâce à l'ajout d'une étape de préoxydation. La préoxydation pendant 15 minutes est légèrement plus efficace que celle effectuée pendant 30 minutes. L'effet positif de la préoxydation suit la même tendance avec le  $J_{cc}$ , avec une augmentation de plus de  $1 mA.cm^{-2}$  quand l'étape de préoxydation est introduite (figure 5.9(a)).

Avec une étape de préoxydation, le rendement gagne environ 1 % en absolu. L'ajout de cette étape nous paraît donc très bénéfique dans le cas de la fabrication d'une cellule solaire industrielle. Allebé *et al.* constatent également une augmentation du  $J_{cc}$ , malgré une baisse des autres grandeurs électriques, due à un recuit des contacts non adapté. Ils attribuent cette amélioration à la diminution de la taille de la zone morte [71]. Par contre, par l'utilisation d'une gravure chimique en remplacement de la préoxydation, un gain du  $V_{co}$ , du  $J_{cc}$  et un FF stable est observé [150].

Les résultats de rendement quantique interne sont en accord avec l'augmentation du courant de court circuit (figure 5.10). La probabilité de collection des porteurs, croissante aux faibles longueurs d'onde, indique clairement la réduction de la zone morte (que ce soit en faisant varier le rapport  $POCl_3/O_2$  ou le temps de préoxydation).

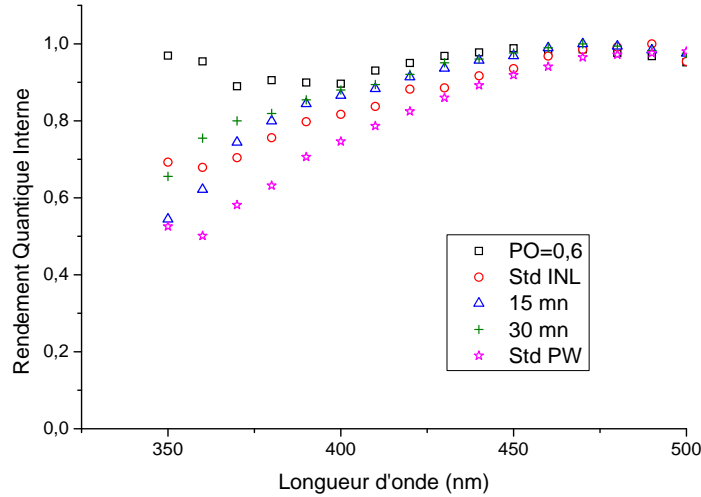


FIG. 5.10 – Rendement quantique interne de cellules multicristallines aux faibles longueurs d'onde.

La modification des paramètres "standards" de la diffusion INL permet donc une amélioration de la qualité de l'émetteur ; la tension de circuit ouvert est améliorée, que ce soit en modifiant le rapport des gaz ou en ajoutant l'étape de préoxydation. Au regard de ces résultats, il semble que l'ajout de la préoxydation soit plus adaptable pour l'industrie, bien qu'une étude du rapport des gaz plus approfondie permettrait sûrement une amélioration du rendement.

### 2.2.2 Influence de la diffusion sur les performances de la cellule

D'une manière générale, les résultats issus des diffusions effectuées à l'INL sont inférieurs au standard Photowatt (figures 5.9(a) et 5.9(b)). Le facteur de forme est comparable.

Par contre, le courant de court circuit et la tension de circuit ouvert sont meilleurs pour le standard Photowatt et permettent un gain de rendement de plus de 1% absolu comparé aux cellules INL.

Remarquons tout d'abord que le courant de saturation  $J_{01}$  des cellules PW est plus élevé d'une décade environ. Ce courant est influencé par la diffusion des porteurs dans la base et l'émetteur. Dans l'émetteur, nous avons constaté une faible capacité recombinaison des émetteurs formés à l'INL. Le  $J_{01}$  serait donc plus influencé par le courant de saturation de la base.

Les courbes de rendement quantique interne obtenues vont dans ce sens (figure 5.11).

Une chute du rendement quantique est observée pour les cellules réalisées à l'INL. En effet, nous n'atteignons pas les valeurs d'IQE obtenues chez Photowatt (Std PW), en particulier pour les longueurs d'onde supérieures à 500nm, ce qui révèle une dégradation du substrat.

Il est possible que le refroidissement après la diffusion ne soit pas approprié, ce qui a dégradé le matériau. Le four Lydop du laboratoire étant un four à entrée/sortie manuelles, le contrôle des rampes de température lors de l'introduction des échantillons est une étape critique. Alors qu'un four industriel est composé d'un banc permettant une entrée à une vitesse contrôlée, il

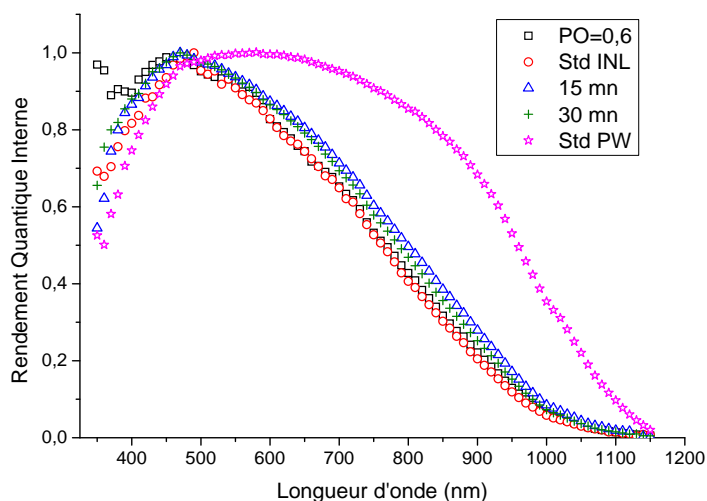


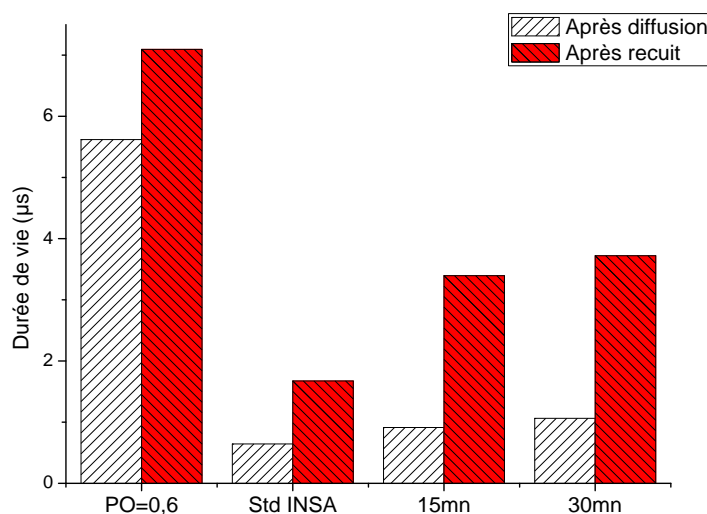
FIG. 5.11 – Rendement quantique interne de cellules multicristallines.

est plus difficile de la contrôler à l'aide d'un four manuel.

Afin de mieux comprendre cette dégradation, nous avons décidé d'effectuer un recuit supplémentaire sur des plaques déjà diffusées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la réalisation des cellules. Le but de ce recuit est d'agir sur la durée de vie du substrat, en espérant qu'un recuit supplémentaire permette une diffusion des défauts vers la surface.

Le recuit consiste en une montée en température standard à  $850^{\circ}\text{C}$  suivie d'une descente contrôlée : une vitesse de  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (contre  $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  utilisé pour la diffusion). Afin de ne pas provoquer de choc thermique, les échantillons sont laissés dans l'enceinte du four jusqu'à ce que ce dernier atteigne  $450^{\circ}\text{C}$  ; ils sont alors retirés.

La figure 5.11 présentent les résultats obtenus après ce recuit. On constate une amélioration de la durée de vie pour tous les émetteurs, le gain étant compris entre 20 et 250 % selon le type d'émetteur.

FIG. 5.12 – Evolution de la durée de vie à  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  après la diffusion et après le recuit.

Une attention plus grande doit donc être portée aux rampes de température lors de diffusion effectuée au laboratoire, avec un matériau multicristallin, afin de ne pas dégrader la surface.

L'application de différents paramètres de diffusion à un matériau multicristallin, dédié à une application industrielle, induit donc des exigences différentes de celles apportées par un matériau monocristallin. La baisse du rapport des gaz n'est pas adaptée, à cause d'une mauvaise contactabilité de l'émetteur. Par contre, l'utilisation de la préoxydation entraîne des améliorations très positives sur le rendement de la cellule.

Un soin particulier doit également être adressé lors de la diffusion au laboratoire, afin de ne pas dégrader le matériau multicristallin.

### 2.3 Conclusion

Cette étude montre bien que les attentes sont différentes, selon le type de matériau utilisé (mono ou multicristallin) et le procédé employé pour la formation des contacts avant (photolithographie ou sérigraphie). Ainsi, l'utilisation d'un rapport des gaz  $POCl_3/O_2$  de 0,6 se montre positif pour une cellule monocristalline, alors qu'il est néfaste pour une cellule dont le procédé inclut la sérigraphie.

De plus, nous avons confirmé, pour les deux types de cellules, que l'optimisation des paramètres de diffusion dans le but de diminuer la zone morte permet également une amélioration des performances de la cellule.

## 3 Réalisation de cellules à partir du procédé de co-diffusion

Dans le chapitre 2, nous avons constaté que le bore est un bon candidat pour pallier aux désavantages de l'aluminium. Nous avons alors établi un procédé innovant de dopage bore, à l'aide d'un oxyde dopé au bore par PECVD. Pour une diffusion à 850°C, nous avons réussi à obtenir des dopages de l'ordre de 120  $\Omega/sq$ , ce qui est raisonnable pour une application PV. Cette technique de dopage peut être incluse dans un procédé de co-diffusion, dont nous allons voir le principe.

Avant d'aborder les résultats obtenus sur cellules mono et multicristallines, nous allons revenir sur les procédés utilisés par différents auteurs, incluant la formation d'un BSF dopé au bore, et l'utilisation de la co-diffusion.

### 3.1 État de l'art sur l'utilisation du B-BSF et de la co-diffusion

Le premier point qui ressort de la littérature est que les températures de diffusion, et par conséquent les dopages, sont bien plus élevés. Généralement, les températures utilisées dépassent 900°C, permettant d'obtenir des BSF profonds ( $w_{BSF} > 1 \mu m$ ), ce qui résulte en des  $V_{co}$  supérieurs à 635 mV [124, 151].

L'ajout du B-BSF donne également la possibilité de fabriquer des structures comportant des contacts arrières innovants. La structure à contact par points consiste en une face arrière passivée par une couche d'oxyde ou de nitrure, dont une partie est ouverte (par lithographie ou par laser) afin d'effectuer le contact métallique. Ceci permet une augmentation du  $V_{co}$  et du  $J_{cc}$  mais peut entraîner une baisse du FF [124, 152]. Dans la majorité des cas, ces structures incluent un BSF en aluminium [59, 153, 154]. Certains proposent néanmoins l'utilisation du bore à la place de l'aluminium [67]. C'est d'ailleurs grâce l'utilisation du B-BSF localisé que l'équipe de l'UNSW détient toujours le record de rendement sur silicium monocristallin [155, 156, 157].

Un dopage bore pleine plaque permet également d'obtenir des cellules de type bifacial, c'est à dire qui peuvent être éclairées des deux côtés, la face arrière étant similaire à la face avant, comportant une couche de passivation et une grille [142, 158].

Peu d'industriels se sont intéressés à l'utilisation du B-BSF, parce qu'elle comprend deux étapes de diffusion, l'une pour la formation du BSF, l'autre pour la formation de l'émetteur [2]. De plus, la diffusion bore dans un four conventionnel induit la formation de la zone fortement dopée sur les deux faces du wafer. Afin d'obtenir une structure  $n^+pp^+$ , il est alors nécessaire de protéger la face arrière, à l'aide d'un oxyde par exemple et de retirer la zone  $p^+$  sur la face qui doit accueillir l'émetteur  $n^+$  [63, 142]. Une autre issue afin de protéger une des faces de la diffusion est d'effectuer la diffusion des plaques dos à dos. Cette méthode a été utilisée au laboratoire [159], mais le principal inconvénient est une sur-diffusion sur le côté protégé de la plaque. De plus, ce procédé comprend aussi deux étapes de diffusion.

Afin de limiter le nombre d'étapes ajoutées pour permettre la création du B-BSF, une solution est d'effectuer la diffusion du bore et du phosphore en même temps : la co-diffusion.

Krygowski *et al.* proposent un procédé innovant permettant d'effectuer la co-diffusion à partir de sources solides. Le wafer est placé entre deux sources solides, l'une contenant un oxyde de bore à sa surface, l'autre de phosphore. Ces sources sont formées dans un four de diffusion conventionnel. L'ajustement des débits de  $POCl_3$  et de  $BBr_3$  permet d'obtenir une quantité précise de dopant. Ces sources sont ensuite placées autour des futures cellules dans un autre four de diffusion, permettant ainsi la formation de l'émetteur et du BSF, dont le dopage est contrôlé par la quantité fixe de dopant présente dans les sources [160].

Cette technique comporte deux désavantages. D'une part, la quantité en dopant étant finie, la préparation des sources est nécessaire pour chaque diffusion. Cela implique deux diffusions supplémentaires. D'autre part, l'introduction de sources solides dans le four entraîne une diminution de la charge de wafers par run.

Bueno *et al.* ont développé une technique de co-diffusion en utilisant des pâtes de sérigraphie chargées en dopant [161]. L'inconvénient de cette méthode est le contrôle de la diffusion du bore et du phosphore. En effet, les dopants diffusant simultanément, à la même température, le phosphore a tendance à diffuser beaucoup plus que le bore. Par conséquent, l'émetteur  $n^+$  est plus profond que le BSF  $p^+$ , ce qui n'est pas adapté pour une cellule solaire avec un substrat de type p.

Sivonththaman *et al.* développent une technique équivalente à celle de Bueno *et al.* [152]. Deux oxydes dopés, respectivement dopés phosphore sur une face et bore sur l'autre, sont déposés par APCVD. L'échantillon est ensuite placé dans un four conventionnel (ou RTP), dans lequel sont formés le BSF et l'émetteur. L'utilisation d'oxyde dopé se rapproche alors plus de ce que nous proposons.

Notre procédé est quelque peu similaire (figure 5.13). Un oxyde dopé au bore est déposé en utilisant la méthode développée dans le chapitre 4, soit par dépôt PECVD. Puis la plaque, recouverte d'un oxyde barrière, est placée dans le four de diffusion phosphore. La réalisation de la diffusion phosphore permet également celle du bore, entraînant la formation du BSF et de l'émetteur par co-diffusion. La formation du B-BSF peut être ajustée par un prétraitement avant la diffusion du phosphore. Puis, les étapes standard de la réalisation d'une cellule sont effectuées.

Nous allons maintenant aborder les résultats obtenus pour des cellules mono et multicristallines.

### 3.2 Résultats obtenus sur substrats monocristallins

La fabrication de cellules solaires monocristallines nous a permis de valider le procédé de co-diffusion, mais aussi de faire des observations qui seront utiles pour la mise en place du procédé sur substrats multicristallin. Nous avons pu ainsi étudier l'influence du recuit de la face arrière sur les performances de la cellule. De plus, nous avons fabriqué des cellules comprenant un B-BSF ainsi que des contacts arrières par points, ou par grille.

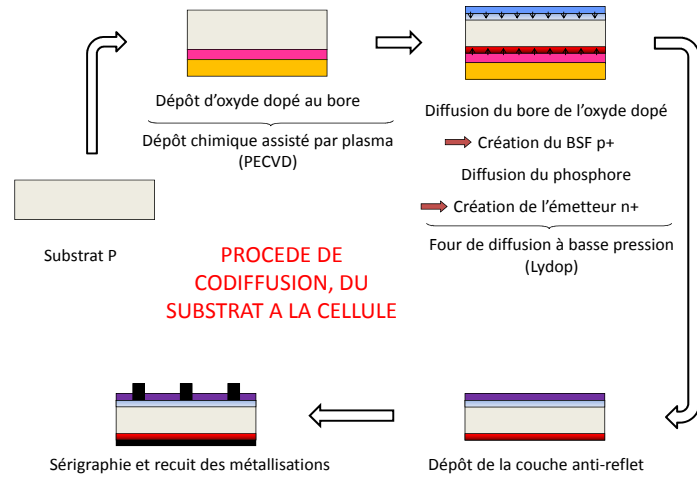


FIG. 5.13 – Schéma du procédé de co-diffusion développé au sein du laboratoire à partir d'un oxyde dopé au bore déposé par PECVD, suivi d'une co-diffusion dans un four Lydop (TM).

Le protocole expérimental de fabrication de cellules solaires dont le BSF est formé à partir du bore diffère légèrement de celui présenté figure 5.1. En effet, le BSF étant formé par co-diffusion, une couche de BSG d'environ 100 nm est déposée avant la diffusion (couche rose). Les paramètres de dépôt sont ceux qui avaient donné les meilleurs résultats lors de l'optimisation du dopage bore (Chapitre 4), soit :

- TMB=800 sccm,
- $N_2O$ =1460 sccm,
- $SiH_4$ =50 sccm,
- $t_{depot}$ =12 minutes.

Puis nous déposons une couche d'oxyde barrière  $SiO_x$  (couche jaune) afin d'éviter l'exodiffusion du bore ainsi que la diffusion du phosphore sur la face arrière (figure 5.14, colonne Standard B-BSF, étape 2).

L'introduction de la co-diffusion entraîne un allongement de l'étape de diffusion (étape 3). L'étape de préoxydation, dont nous avons pu constater l'efficacité lors l'étude sur la diffusion phosphore, est étendue à 1 heure, afin de permettre de former un B-BSF relativement profond. La résistance carrée obtenue après l'étape 3 est d'environ 100  $\Omega/sq$ , soit 20 à 30  $\Omega/sq$  de plus que ce que nous avons observé lors de l'étude effectuée au cours du chapitre 4. Cette hausse peut s'expliquer par le fait que la co-diffusion implique l'ajout d'une étape de 30 minutes, afin de réaliser la diffusion phosphore.

Quant à la diffusion phosphore, le rapport  $POCl_3/O_2$  est de 1,25 qui, couplé à une préoxydation de 1 heure, conduit à une résistance carrée de l'émetteur de 85  $\Omega/sq$ .

La formation d'une zone  $p^+$  fortement dopée induit la réalisation d'une oxydation à basse température, le LTO, qui permet de retirer les précipités de SiB formés lors de la diffusion. Après le retrait des couches d'oxydes BSG,  $SiO_x$ , le LTO est réalisé à une température de 750°C pendant 30 minutes. Le PSG est conservé afin de ne pas endommager l'émetteur, relativement fin (du fait de l'étape de préoxydation de 1 heure).

Le procédé est ensuite similaire à celui utilisé pour la réalisation de cellules solaires avec un Al-BSF.

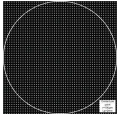



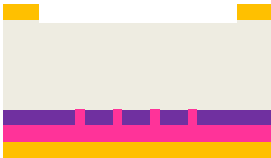
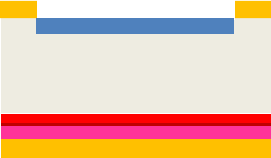
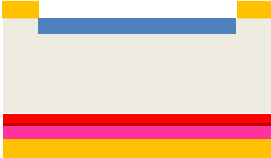
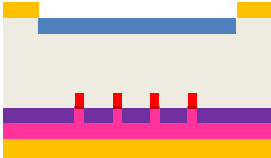


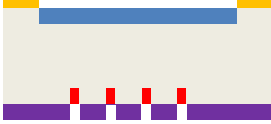


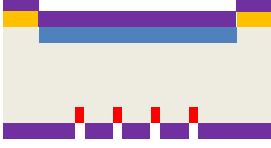


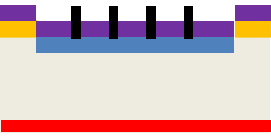
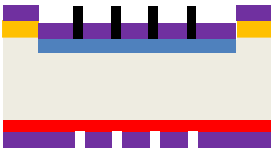
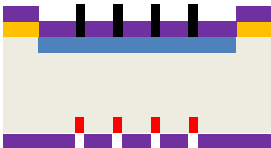
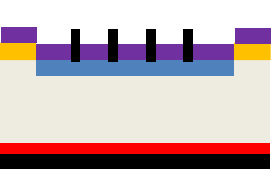
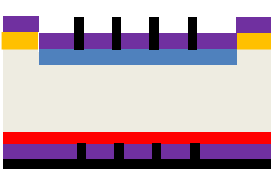
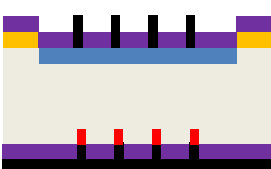
	Standard B-BSF	Grille B-BSF	Points B-BSF
Etape 1			
Etape 2			
Etape 3			
Etape 4			
Etape 5			
Etape 6			
Etape 7			
Etape 8			

FIG. 5.14 – Schéma des différentes étapes de fabrication de cellules photovoltaïques par co-diffusion effectuée au laboratoire. Trois structures sont présentées : une structure dite Standard B-BSF, où la métallisation face arrière est pleine plaque, une structure comprenant une passivation FAR et des contacts sous forme de grille (Grille B-BSF) et une structure avec une passivation FAR et des contacts par points (Points B-BSF).



Le protocole est également décrit pour des cellules comprenant des contacts par grille, et des contacts par points. L'utilisation d'un contact localisé, qu'il soit par grille ou par point, permet de passiver la surface non recouverte de métal. Nous avons ainsi déposé dans ces deux cas une couche de nitrure d'environ 150 nm (nitrure standard,  $n=2$ ).

Le choix de la couche de nitrure plutôt qu'une couche d'oxyde se justifie car celle-ci est très densifiée lors de la diffusion. Elle résiste donc très bien aux traitements chimiques suivant la diffusion, alors qu'une couche d'oxyde aurait été gravée lors de l'attaque HF permettant de graver le BSG (étape 4).

La fabrication de ces deux types de cellules diffère par deux aspects. D'une part, la couche de SiN (couche violette) est déposée en face avant **avant** la diffusion pour les contacts par points et **après** la diffusion pour les contacts par grille. D'autre part, alors que la zone  $p^+$  est localisée lorsque nous utilisons une structure à contact par points, elle est pleine plaque sur les cellules à contact par grille.

Avant de pouvoir comparer les résultats obtenus pour ces structures, nous avons souhaité étudier l'influence du recuit de la face arrière (recuit FAR, dernière étape), sur les performances de la cellule.

### 3.2.1 Influence du recuit final sur les performances de la cellule

Lors de la réalisation de cellules standard, nous avons constaté qu'il existe un optimum de recuit des contacts pour lequel l'Al-BSF est formé de manière efficace, permettant ainsi d'obtenir un maximum de rendement. Lorsque le BSF est formé à l'aide du bore, il ne semble plus nécessaire de monter à des températures aussi élevées qu'avec un BSF aluminium, puisque le B-BSF est formé avant le recuit des contacts.

Nous avons donc souhaité observer l'influence du recuit des contacts sur les performances de la cellule, pour des cellules solaires comprenant un BSF formé par la diffusion du bore à partir d'un oxyde dopé.

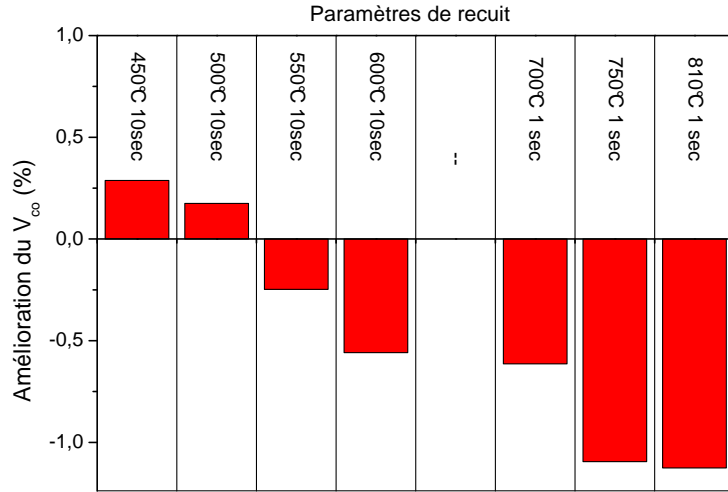
Par analogie à la fabrication d'une cellule dont le BSF est formé à partir d'aluminium, nous appellerons **recuit FAV**, le recuit à 350°C pendant 30 secondes permettant l'adhérence des contacts en face avant. Le **recuit FAR** est le recuit dont les paramètres varient, permettant de former l'Al-BSF.

Nous avons donc observé l'amélioration que peut apporter un recuit FAR, par rapport au recuit FAV, en terme de tension de circuit ouvert et de collecte des porteurs, via le rendement quantique interne (figure 5.15 et 5.16(a)). Les paramètres temps/température correspondent au deuxième plateau en température du recuit (voir le profil figure 3.17).

Seule une température inférieure ou égale à 500°C permet d'obtenir une amélioration de la tension de circuit ouvert en appliquant un recuit supplémentaire. Pour une température équivalente à celle obtenue pour la formation de l'Al-BSF, soit 810°C 1 seconde, nous constatons une détérioration du  $V_{co}$  de plus de 1%. Elle commence à partir de 550°C, température proche de l'eutectique.

Les températures indiquées sont celles données en consigne; la température réelle est supérieure à la consigne. On peut donc supposer que cette température correspond à la température à partir de laquelle l'alliage Al-Si commence à se former (la température eutectique est de 577°C).

Les simulations effectuées dans le cadre du chapitre 2 (figure 2.6(a)) ont montré que le BSF aluminium évaporé peut avoir des performances très mauvaises, du fait de la faible épaisseur

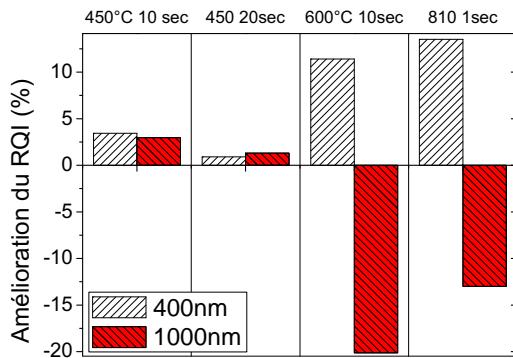

 FIG. 5.15 – Amélioration du  $V_{co}$  obtenue après différents recuits FAR

déposée. Plus précisément, nous constatons une dégradation de la tension de circuit ouvert :

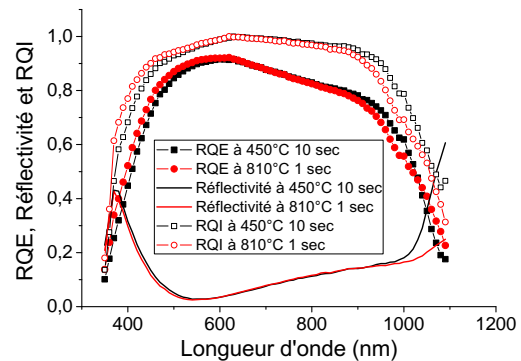
- pour un B-BSF (avec  $C_s = 1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $w_{BSF} = 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) :  $V_{co} = 630 \text{ mV}$
- pour un Al-BSF (avec  $C_s = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $w_{BSF} = 2 \text{ }\mu\text{m}$ ) :  $V_{co} = 626 \text{ mV}$

Le BSF formé avec du bore permet donc d'obtenir un meilleur effet de champ. Si la température du recuit FAR est trop élevée, l'avantage apporté par le B-BSF est perdu ; la formation de l'alliage Al-Si entraîne une dégradation du  $V_{co}$ . Une étude, comprenant des paramètres de recuit plus nombreux, a montré que l'optimum du recuit FAR correspond à un recuit à 450°C pendant 10 secondes.

La température de recuit va également avoir un effet sur le rendement de collecte des porteurs. La figure 5.16(a) présente l'amélioration du rendement quantique interne obtenue après différents recuits pour deux longueurs d'onde, 400 nm et 1000 nm. Ces deux longueurs d'onde caractérisent respectivement la face avant et la face arrière de la cellule solaire.



(a) Amélioration du rendement quantique interne normalisé pour différents recuits.



(b) Rendement quantique externe, réflectivité et rendement quantique interne normalisés obtenus pour deux recuits FAR différents, 450°C 10 secondes et 810°C 1 seconde.

FIG. 5.16 – Différentes observations de l'effet du recuit FAR par les mesures de réponse spectrale et de réflectivité.

Alors que pour une faible température de recuit ( $T=450^{\circ}\text{C}$ ), une amélioration est observée pour les deux longueurs d'onde, pour une température élevée ( $T>600^{\circ}\text{C}$ ), nous constatons une détérioration du rendement quantique interne à 1000 nm, qui n'est pas complètement contrebalancée par l'amélioration obtenue à 400 nm. Celle-ci, observée pour toutes les températures, peut être imputée à l'hydrogénation de l'émetteur. Plus la température est élevée, plus cette hydrogénation est efficace. Par contre, une température trop grande induit une détérioration de la face arrière plus importante pour une température de  $450^{\circ}\text{C}$  (figure 5.16(b)).

De plus, au regard de la figure 5.16(b), la formation de l'alliage Al-Si entraîne une diminution de la réflectivité en face arrière [59]. Elle peut en partie expliquer la diminution du rendement quantique externe observée, pour une température de  $810^{\circ}\text{C}$ . Au regard de la figure, le B-BSF n'entraîne, par contre, pas de baisse de la réflectivité. Cette augmentation est bénéfique car elle permet un meilleur confinement des photons dans le matériau.

La recherche d'un recuit FAR optimal pour la réalisation de cellules solaires contenant un BSF bore a donc montré qu'une température de recuit trop élevée induit une dégradation du  $V_{co}$  et du RQI, qui peut être imputée à la formation de l'alliage Al-Si. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser de telles températures dans ce cas, même si elles permettent une meilleure hydrogénation de la face avant.

Par la suite, nous utiliserons donc deux types de recuit :

- le recuit FAV, correspondant au recuit des contacts de la face avant à  $350^{\circ}\text{C}$  pendant 30 secondes,
- le recuit FAR 450, correspondant au recuit des contacts de la face arrière à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 10 secondes,

Avant de d'aborder les performances des différentes structures réalisées, comparons les résultats obtenus pour un Al-BSF et un B-BSF, dont le recuit est de  $810^{\circ}\text{C}$  1 seconde.

### 3.2.2 Comparaison entre un BSF formé avec du bore (B-BSF) et un BSF formé avec de l'aluminium (Al-BSF)

Un recuit des contacts trop élevé entraîne la formation de l'alliage Al-Si, au détriment de l'effet positif apporté par le BSF bore. Cependant, nous pouvons nous demander si le bore a un effet malgré la formation du BSF aluminium à cette température.

Afin de répondre à cette question, nous comparons ici les résultats obtenus après un recuit FAR à  $810^{\circ}\text{C}$ , pour des cellules comprenant un BSF formé uniquement avec de l'aluminium, et un BSF formé avec de l'aluminium et du bore.

	Al-BSF	Al+B BSF
$V_{co}$ (mV)	583	608
$I_{cc}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )	30,7	32
RQI à 400nm	0,89	0,87
RQI à 1000nm	0,51	0,55

TAB. 5.6 – Comparaison des performances de la cellule obtenues lors de la formation du BSF par aluminium ou par aluminium et bore

L'ajout de la diffusion du bore pour la formation du BSF permet donc bien une augmentation des résultats. En effet, le champ répulsif semble amélioré par la présence du bore dans le BSF. De plus, nous observons une amélioration du courant de court circuit, que nous pouvons attribuer

à une diminution des recombinaisons en face arrière, due à la présence du bore, au regard du rendement quantique interne à 1000nm.

L'ajout du bore à l'aluminium a également donné des résultats positifs dans la littérature, comparé à un simple Al-BSF : baisse de la vitesse de recombinaison effective en face arrière [51, 162] et augmentation du  $V_{co}$  et du RQI [60, 162].

### 3.2.3 Réalisation de structure comprenant le B-BSF et différents contacts arrières

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, trois types de cellules sont fabriqués (figure 5.14), cellule Standard B-BSF, Grille B-BSF et Points B-BSF. Avant d'analyser les résultats obtenus, une description du design des contacts est donnée.

#### Définition des contacts en face arrière

En ce qui concerne les cellules à contact par points, nous avons utilisé deux masques différents, dont les points ont un rayon  $r$  de 700  $\mu m$ . Avec un tel rayon, nous nous assurons de réussir parfaitement l'ouverture des contacts dans le nitrure par photolithographie. A partir du travail de Plagwitz *et al.*, nous évaluons l'écart maximal entre les points  $p$ , permettant de conclure sur l'effet de l'ajout de contacts par point sur la résistance série et le rendement. Plagwitz *et al.* déterminent les contributions de la résistance série dans deux zones, la zone métallisée, ainsi que la zone passivée [163]. La contribution de la résistance série pour la zone métallisée est la suivante :

$$R_s = p^2 \frac{\rho}{2\pi r} \arctan\left(\frac{2W}{r}\right) + \rho W \{1 - \exp(-W/p)\} \quad (5.3)$$

où  $p$  est l'écart entre les les points (cm),  $r$  le rayon d'un point (cm),  $\rho$  la résistivité du substrat ( $\Omega.cm$ ),  $W$  son épaisseur(cm).

Pour la zone passivée, la résistance série s'écrit :

$$\frac{1}{R'_s} = \frac{1}{\rho W} - \frac{2\pi r}{\rho p^2 \arctan\left(\frac{2W}{r}\right) \exp(W/p)} \quad (5.4)$$

Une fois la contribution de la résistance série pour les deux surfaces déterminée, il est possible d'en déduire le courant de saturation de la base :

$$J_{0b} = Dn_0 \left\{ \left( \frac{R_s}{\rho} + \frac{D}{fS_{met}} \right)^{-1} + \left( \frac{R'_s}{\rho} + \frac{D}{(1-f)S_{pass}} \right)^{-1} \right\} \quad (5.5)$$

La connaissance du courant de saturation de la base permet de déduire le courant de saturation total (en supposant que le courant de saturation de l'émetteur est constant), et ainsi, de remonter au  $V_{co}$  (chapitre 1, équation 1.3).

Une fois le  $V_{co}$  connu, la détermination du courant de court circuit et du facteur de forme nous donnera la possibilité de remonter au rendement. Le courant de court circuit est constant. Quant au facteur de forme, il dépend de la résistance série, soit [164] :

$$FF = FF_{max} - 0,033R_s \quad (5.6)$$

où  $R_s$  est la résistance série totale et  $FF_{max}$  est le facteur de forme maximal [12] :

$$FF_{max} = \frac{\frac{qV_{co}}{kT} - \ln\left(\frac{qV_{co}}{kT} + 0,72\right)}{1 + \frac{qV_{co}}{kT}} \quad (5.7)$$

La connaissance de la résistance série totale et du  $V_{co}$  permet donc d'évaluer le facteur de forme. La résistance série de la cellule est prise égale à  $0,8 \Omega.cm^2$ , à laquelle est ajoutée la contribution des contacts par points.

Les trois paramètres permettant d'obtenir le rendement de la cellule sont donc déterminés. En fixant le rayon des points  $r$ , nous pouvons donc déterminer l'écart optimal entre les points  $p$  qui permet d'obtenir un rendement maximal, représenté figure 5.17. Les paramètres permettant leur évaluation sont le plus proche possible de ceux utilisés pour la réalisation des cellules :

- $\rho = 1,16 \Omega.cm$
- $\tau_b = 6,5 \cdot 10^{-2} s$  (déterminé expérimentalement par mesure QSSPC)
- $D_n = 27,6 cm^2.s^{-1}$  (calculé par PC1D à partir du dopage et de la durée de vie)
- $w = 260 \mu m$
- $S_{pass} = 100 cm.s^{-2}$  (déterminé expérimentalement par mesure QSSPC [69])
- $S_{metal} = 1.10^4 cm.s^{-2}$  (issue de [163])
- $J_{0e} = 1.10^{-13} fA.cm.s^{-2}$
- $J_{sc} = 35 mA.cm^{-2}$
- $R_s = 0,8 \Omega.cm^2$

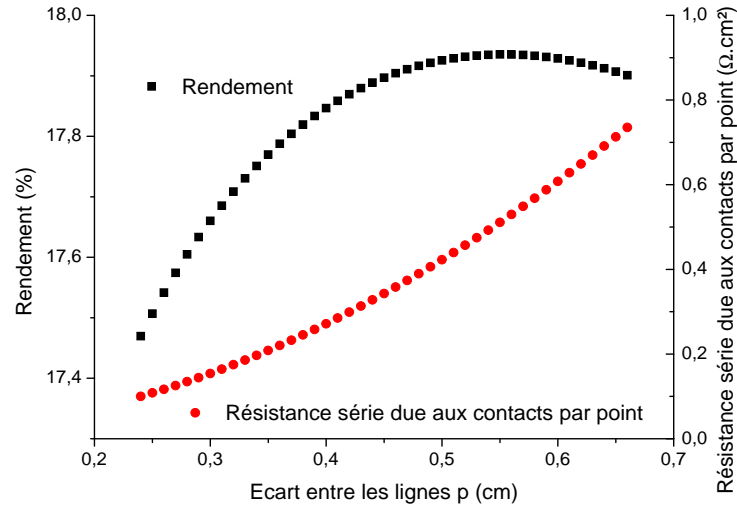


FIG. 5.17 – Evolution du rendement et de la résistance série due aux contacts par points en fonction de l'écart entre les points.

A mesure que l'écart entre les points augmente, la contribution de la face arrière à la résistance série augmente. L'optimum de rendement se situe ici pour un écart entre les points de 0,55 cm. La diminution du rendement après cet écart est due à une baisse du courant de saturation de la base, qui induit une diminution du  $V_{co}$  et du FF.

Ce modèle ne prend pas en compte le fait que la résistance carrée au niveau du contact diffère de celle entre les contacts (équation 5.3). Nous avons néanmoins choisi de l'utiliser tel qu'il est présenté par Plagwitz *et al.*.

Deux schémas de points différents sont choisis, tous deux avec des rayons de  $700 \mu m$ , mais avec un écart entre les points différents.

L'un, que nous appellerons B-BSF Points 40%, a un écart de 1,9 mm, ce qui équivaut à un taux de recouvrement du métal de 42%.

Le second correspond à l'optimal, issu des calculs développés plus haut, soit un écart de 5,5 mm (taux de recouvrement de 5%). Il sera appelé B-BSF Points 5%.

Dans le cas des contacts par grille (B-BSF Points 47%), nous utilisons le masque dessiné dans le cadre de la thèse de Julien Dupuis [69]. Ce masque est un masque comprenant 7 lignes et un bus bar d'une largeur respective de  $200\ \mu m$  et  $400\ \mu m$  (figure 5.14 où le masque de photolithographie est représenté). Le taux de recouvrement est de 47 % ; il nous assure d'obtenir des valeurs de résistance série suffisante.

### Résultats obtenus pour différents contacts en face arrière avec un B-BSF

Les résultats obtenus pour les trois types de cellules, ayant toutes subi la co-diffusion, sont maintenant comparés. Nous ne mentionnerons ici que les résultats obtenus pour les recuits FAV 350 et FAR 450, qui ont donné les meilleurs résultats lors de l'étude de l'optimisation du recuit.

Sont également présentés les résultats pour un simple Al-BSF, à titre de comparaison. L'Al-BSF subit les mêmes étapes de fabrication que les autres cellules, hormis le dépôt d'oxyde dopé.

En règle générale, l'introduction d'une passivation en face arrière entraîne une diminution de la tension de circuit ouvert (figure 5.18(a)) par rapport à la structure B-BSF pleine plaque. On aurait dû s'attendre à une augmentation du  $V_{co}$  quand on réduit la région métallisée en face arrière [124].

L'utilisation du nitrure pourrait expliquer cette baisse. En effet, le nitrure contient des charges positives qui peuvent créer une zone de déplétion à l'interface entre le nitrure et le silicium [88]. Cette déplétion est nuisible ; elle entraîne une augmentation du taux de recombinaison en surface [14] et pourrait expliquer la baisse de  $V_{co}$ .

Afin de confirmer cette hypothèse, des mesures complémentaires, notamment du courant de saturation de la zone  $p^+$  pourraient aider à confirmer que la passivation n'est pas optimale.

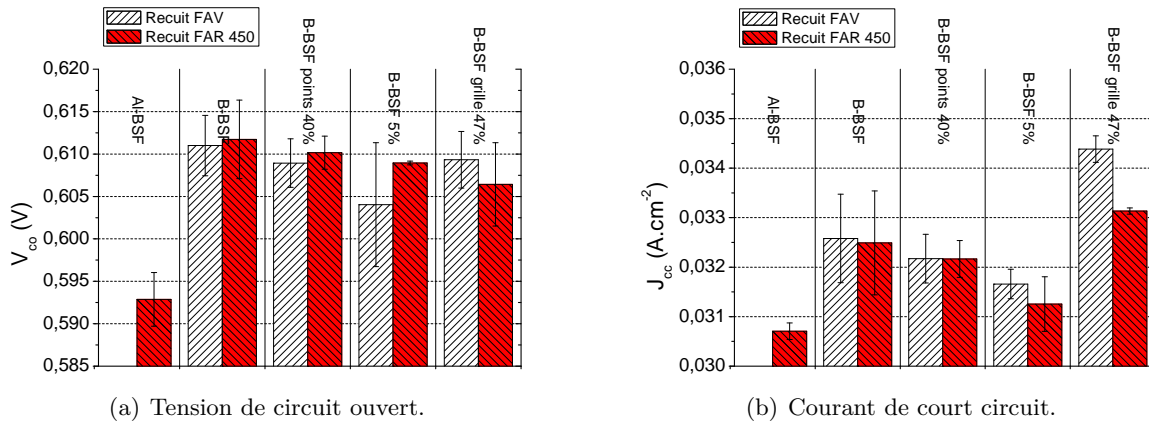


FIG. 5.18 – Tension de circuit ouvert et courant de court circuit obtenus pour quatre types de cellules, cellules standard avec Al-BSF, cellules B-BSF, cellules B-BSF points, petits et grands, et cellules B-BSF grille.

L'utilisation des contacts par points entraîne une dégradation du courant de court circuit comparé à un B-BSF pleine plaque (figure 5.18(b)). La fabrication de cellules à contact par points implique le recuit du nitrure à  $850^\circ C$  pendant plus d'une heure.

Nous pouvons aisément supposer qu'à cette température, l'interface entre le nitrure et le silicium est dégradée, induisant une augmentation des recombinaisons en face arrière. Une mesure de la vitesse de recombinaison en surface devra être effectuée afin de confirmer cette hypothèse. Généralement, les auteurs observent une diminution de la densité d'interface ( $D_{it}$ ) après des

recuits. Mais les températures ne dépassent généralement pas 800°C et le recuit est un recuit rapide [85, 165]. L'utilisation d'un recuit à une température et un temps plus élevés, avec un recuit conventionnel, peut néanmoins dégrader la surface.

L'observation du rendement quantique interne à 350°C et 450°C (figures 5.19(a) et 5.19(b)) confirme également cette hypothèse; la probabilité de collecte diminue aux fortes longueurs d'onde pour des structures à contact par points, égalant presque celle obtenue pour une simple Al-BSF.

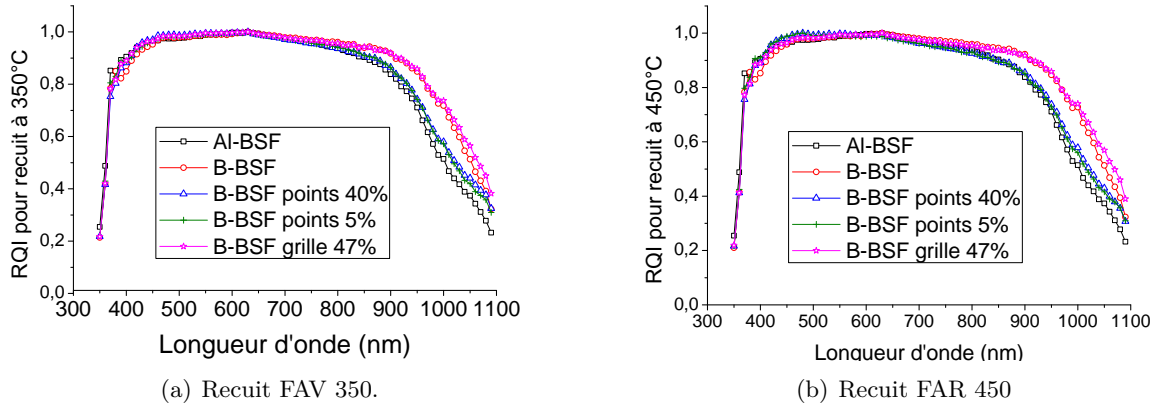


FIG. 5.19 – Rendement quantique interne obtenu pour les cellules fabriquées avec différents contacts arrières pour deux recuits, un recuit à 350°C et un recuit à 450°C.

Par contre, lorsque la couche de SiN est déposée après diffusion, comme c'est le cas pour le B-BSF grille 47%, le courant de court circuit augmente, comparé au B-BSF standard. La passivation de surface semble donc meilleure. C'est également ce que nous observons sur les courbes RQI (figures 5.19(a) et 5.19(b)), la réponse aux fortes longueurs d'onde est bien plus élevée pour le B-BSF grille 47%.

Le facteur de forme bénéficie tout de même d'une augmentation générale; il était en moyenne inférieur à 70% lors des précédentes études (figure 5.5(b)) et il dépasse maintenant les 72,5% en moyenne. Cette augmentation est due à une meilleure maîtrise du procédé de photolithographie/lift off couplée à une bonne qualité des contacts.

Lorsque nous utilisons une structure avec un grand éloignement entre les points, pour permettre d'obtenir une meilleure passivation de la face arrière, la résistance série dépasse  $2,5 \Omega.cm^2$ , entraînant une chute du facteur de forme. L'optimisation de l'écart entre les contacts ne donne pas les résultats attendus. Une explication à ce résultat est la mauvaise passivation de la face arrière. En effet, une vitesse de recombinaison trop élevée influe sur le  $J_{ob}$  (équation 5.5) et par conséquent sur le  $V_{co}$  et sur le facteur de forme (équations 1.3 et 5.6). L'obtention d'une meilleure passivation de la face arrière pourra pallier à ce problème.

Nous ne constatons pas de détérioration lorsque le taux de recouvrement dépasse 40%, soit pour une structure en grille ou avec des points rapprochés (B-BSF 5%) (figure 5.20(a)). Dans ces deux cas, la résistance série totale reste inférieure à  $2 \Omega.cm^2$ , des valeurs équivalentes à celles observées pour le B-BSF standard. Ici, la passivation de la face arrière a moins d'effet sur le facteur de forme, vu que la surface recouverte par le nitrure est moins grande que pour les cellules B-BSF 5%.

L'utilisation du procédé de co-diffusion permet donc d'obtenir différentes structures, avec des contacts en face arrière différents. L'amélioration de la passivation en face arrière permettra

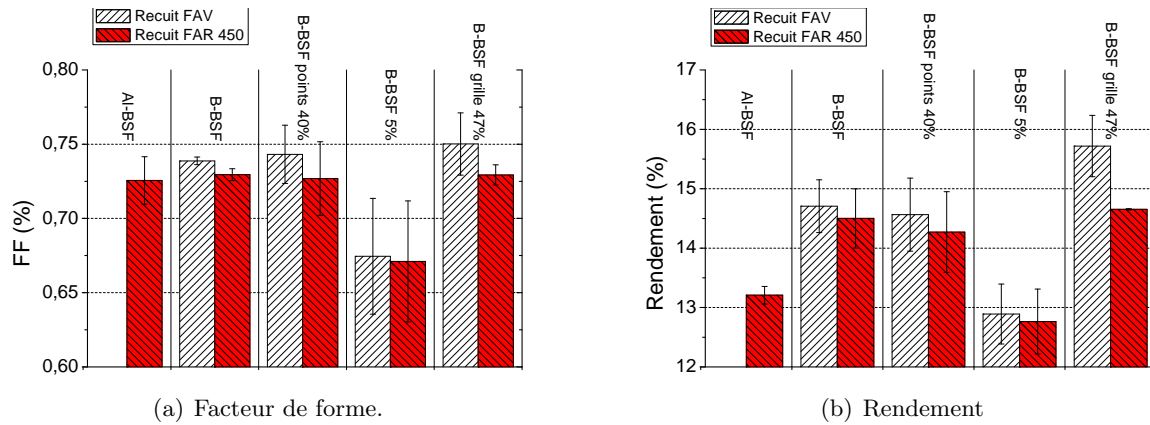


FIG. 5.20 – Facteur de forme et rendement obtenus pour quatre types de cellules, cellules standard avec Al-BSF, cellules B-BSF, cellules B-BSF points, petits et grands, et cellules B-BSF grille.

d'obtenir de meilleurs résultats sur les cellules à contact par points. L'utilisation d'une grille induit une augmentation du rendement, notamment après le recuit FAV, où le rendement gagne plus de 1% absolu en moyenne (figure 5.20(b)).

Nous avons ainsi pu obtenir un rendement maximal de 16,12% sans texturation, dont la courbe  $I(V)$  et les résultats électriques sont donnés figure 5.21. En plus d'un  $V_{co}$  se situant dans la partie supérieure des résultats obtenus (le maximum est de 616 mV), ce rendement maximal est principalement dû à une facteur de forme élevé, de 77%.

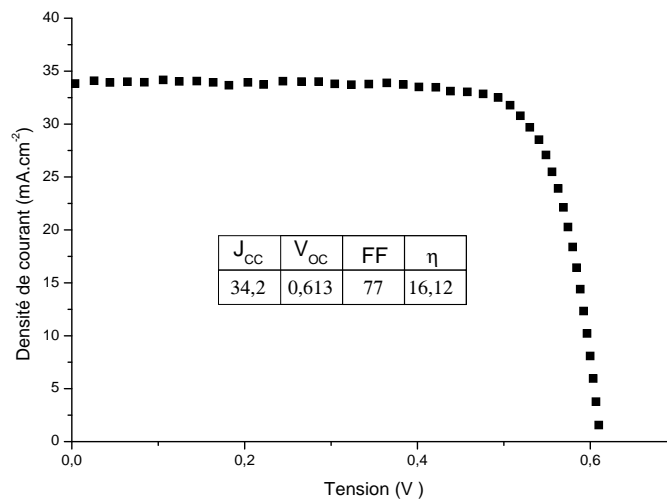


FIG. 5.21 – Caractéristique JV obtenue pour la cellule comprenant une BSF bore et un contact arrière par grille, ayant donné les meilleurs résultats.

### 3.2.4 Conclusion

Au regard des résultats obtenus lors de la réalisation de cellules comprenant une co-diffusion, nous pouvons tout d'abord nous demander ce qu'il est possible de perfectionner afin d'obtenir de meilleures performances des cellules réalisées au laboratoire.



## Que pouvons nous améliorer ?

### *Augmenter le $V_{co}$*

Le  $V_{co}$  maximal obtenu avec un procédé de co-diffusion est de 616 mV. Lorsque nous utilisons de l'aluminium sérigraphié, les  $V_{co}$  sont de l'ordre de 630 mV avec des cellules ayant des émetteurs et des substrats similaires. Afin d'obtenir des tensions de court-circuit plus élevées, nous pourrions augmenter la température de diffusion à 900 voir 950°C, ce qui permettra d'avoir un effet de champ plus efficace. Dans ce cas, le  $V_{co}$  sera comparable aux valeurs obtenues dans la littérature [124, 151].

### *Améliorer la passivation de la face arrière*

Le recuit de la couche passivante, dans le cas d'une cellule à contact par points, dégrade fortement les performances de la cellule. Un dépôt d'une couche passivante après la diffusion permettra d'améliorer ces résultats.

De plus, le nitrure n'a pas été optimisé pour une passivation efficace de la face arrière. En effet, des empilements de couches diélectriques peuvent être mieux adaptés à la passivation d'un substrat p [69]. Dans le cas d'une zone  $p^+$ , le nitrure n'a pas une qualité de passivation équivalente à celle d'un oxyde thermique, due à une quantité trop élevée de charges positives dans le nitrure [14]. Cependant, Chen *et al.* acquièrent des résultats concluants avec des nitrures, notamment après un recuit [166, 167]. Une optimisation du nitrure, ou l'utilisation d'un autre type de couche, tel que l' $Al_2O_3$  (dont l'avantage principal réside dans le fait qu'il contient des charges négatives [168, 169]) permettra également d'améliorer les résultats cellule, notamment du  $V_{co}$ .

### *Conserver les précipités SiB*

Dans le cas où le contact entre le métal et le BSF est total, nous pourrions éliminer l'étape de LTO. Kessler *et al.* ont montré que la présence du SiB induit une dégradation de la durée de vie qui n'est pas améliorée par l'application du LTO. La dégradation serait due à l'introduction de contraintes dans le matériau dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le silicium et les précipités (dans le cas où la zone de ces précipités dépasse 10 nm de profondeur) [129].

L'utilisation du LTO est préférable lorsque la surface est recouverte par une couche passivante. Dans ce cas, le LTO permet de retirer les précipités, qui, comme dans le cas des précipités de phosphore, peuvent avoir une influence sur la passivation de surface.

Par contre, lorsque la surface contenant les précipités SiB est totalement recouverte de métal, il ne semble pas nécessaire de retirer les précipités. En effet, le LTO ne permet pas de recouvrir la durée de vie avant la diffusion. De plus, le SiB possède une conductivité élevée [127, 170] qui peut faciliter la prise de contact.

Nous pouvons donc apporter des améliorations afin de maximiser le rendement de la cellule formée par co-diffusion. Cette étude a néanmoins pu démontrer la faisabilité du procédé et d'obtenir un gain non négligeable, dépassant 2 % absolu dans le meilleur des cas (comparé à un Al-BSF standard).

## 3.3 Résultats obtenus sur substrats multicristallins

Afin de valider la faisabilité du procédé d'un point de vue industriel, nous avons fabriqué des cellules solaires à partir du procédé de co-diffusion, sur des substrats multicristallins.

5 lots, provenant du même lingot, de 7 cellules chacun, sont préparés. Malheureusement, les cellules sont fabriquées à partir de plaques de silicium qui n'ont subi ni nettoyage, ni textura-

tion ; les plaques sont brutes de sciage. L'omission de cette étape induit une dégradation de la durée de vie car des résidus de métaux sont présents à la surface de silicium, du fait que les plaques soient brutes de sillage. Cette dégradation aura bien évidemment une influence sur les performances des cellules. Nous pourrions néanmoins comparer les cellules les unes aux autres et valider la faisabilité du procédé.

Le procédé de fabrication complet est représenté figure 5.22. Le dépôt de l'oxyde dopé et de la couche barrière est effectué avec le réacteur PECVD de l'INL. Les paramètres de dépôts sont identiques à ceux utilisés pour les cellules monocristallines.

Pour éviter d'être confronté aux mêmes problèmes que ceux rencontrés lors de la réalisation de cellules solaires avec différents types d'émetteur, les diffusions ont été faites chez Irysolar, à Montpellier. Les fours sont des fours Lydop équipés d'une zone de chargement automatisée, ce qui permet de contrôler plus efficacement les entrées et sorties des échantillons. La recette utilisée est une recette permettant d'obtenir un émetteur de  $40 \Omega/sq$ . Nous avons inclus, avant l'introduction du  $POCl_3$  une étape de 1 heure sous atmosphère oxydante, afin de permettre la diffusion du bore.

Puis, le reste des étapes de fabrication (dépôt de la CAR, sérigraphie, recuit des contacts) a été réalisé chez Photowatt Technologies.

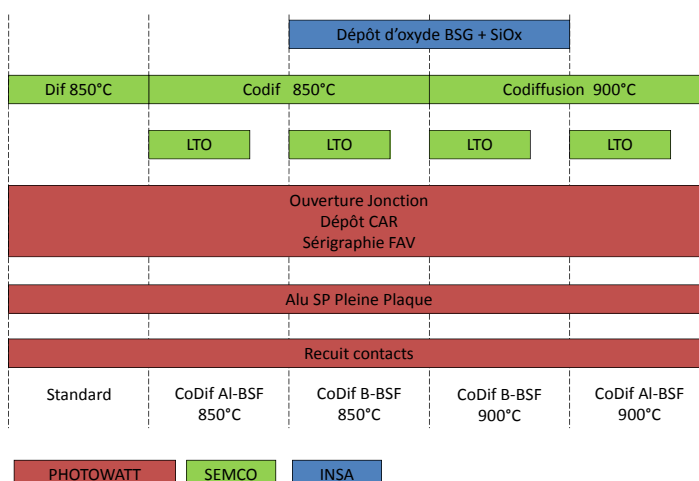


FIG. 5.22 – Description du procédé de fabrication de cellules photovoltaïques multicristallines par co-diffusion. Le LTO ne concerne pas toutes les plaques de chaque lot ; deux plaques par lot sont retirées et ne le subissent pas.

Au regard de la figure 5.22, plusieurs lots, ne subissant pas forcément toutes les étapes présentées ci-dessus sont réalisés. Ceci va nous permettre d'observer les différences induites par la modification du procédé de fabrication lors de la formation du B-BSF. Un lot de cellule standard, ne comprenant pas de B-BSF est fabriqué afin de servir de référence (Standard).

La réalisation de cellules monocristallines laisse penser qu'une température de diffusion plus élevée pour le bore serait plus adaptée ;  $850^\circ C$  n'est pas suffisant pour créer un effet de champ efficace, pouvant rivaliser avec l'Al-BSF. Deux lots, comprenant une co-diffusion bore/phosphore, sont donc réalisés. Ils sont appelés CoDif B-BSF  $850^\circ C$  et CoDif B-BSF  $900^\circ C$ , c'est à dire qu'ils comprennent une étape de diffusion bore à  $850^\circ C$  ou  $900^\circ C$ .

Le budget thermique apporté par la co-diffusion est différent de celui d'une simple diffusion phosphore. Il est possible que la modification de la diffusion a un effet sur le matériau multi-

cristallin. La présence du B-BSF pouvant influencer les résultats, nous avons réalisé deux lots **sans** B-BSF, mais subissant le même traitement thermique. Ainsi, un lot subit la co-diffusion à 850°C, l'autre à 900°C. Par analogie aux deux lots précédents, nous les appellerons CoDif Al-BSF 850°C et CoDif Al-BSF 900°C, "Codif" précisant le type de traitement thermique (à comparer avec le Standard) et "Al-BSF", le fait que le BSF est formé **après** la diffusion.

Le retrait des précipités de SiB nécessite l'ajout d'une étape supplémentaire, le LTO. Or, au vu des résultats mentionnés plus haut, il semblerait qu'elle ne soit pas nécessaire pour un contact pleine plaque. Dans chaque lot, nous retirons donc deux plaques, qui ne subiront pas le LTO, afin d'observer l'effet des précipités sur les performances de la cellule.

L'utilisation d'un B-BSF, alors qu'il est suivi d'une sérigraphie aluminium et d'un recuit entraînant la formation d'un BSF-Alu est discutable. L'étude sur substrat monocristallin a néanmoins démontré que l'ajout du bore dans l'Al-BSF permet une amélioration de l'effet de champ comparé à une simple Al-BSF.

### 3.3.1 Influence des traitements thermiques sur le dopage de l'émetteur

Les étapes de diffusion bore (durant la co-diffusion) et du LTO sont faites sous atmosphère oxydante. Un oxyde est donc formé à la surface, limitant ainsi la concentration en phosphore en surface, dans un procédé similaire à la préoxydation (pour la diffusion bore) ou à la gravure de l'émetteur après diffusion (pour le LTO). Ces étapes vont donc avoir un effet sur la résistance carrée finale de l'émetteur.

Or, nous avons constaté que la modification de la concentration en surface induit une modification des performances de la cellule. Avant de les observer, il est donc nécessaire de préciser les résistances carrées obtenues selon le type de diffusion effectuée (figure 5.23)

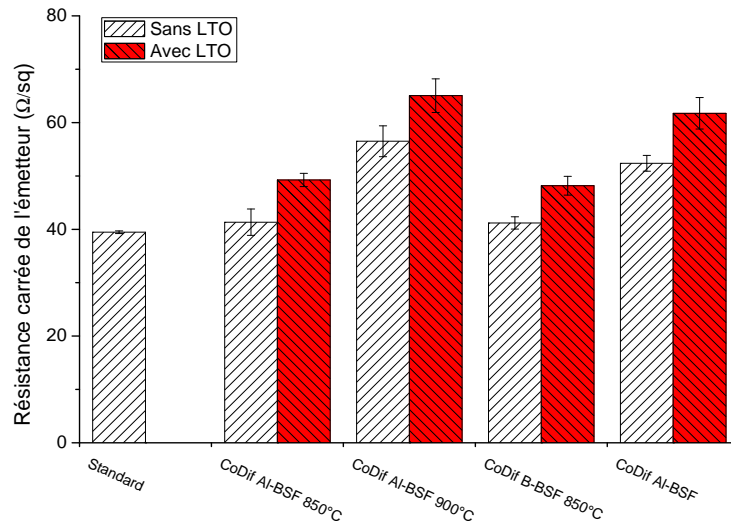


FIG. 5.23 – Variation de la résistance carrée selon les paramètres de diffusion appliqués. Est également mentionnée sur cette figure l'évolution de la résistance carrée après LTO.

L'ajout de l'étape permettant la diffusion du bore entraîne une légère augmentation de la résistance carrée, si l'on compare le lot Standard aux lots CoDif AlBSF 850 ou CoDif BBSF 850. Il induit également une diminution de l'homogénéité. Cette diminution laisse supposer que l'oxyde créé lors de l'étape de diffusion du bore ne croît pas uniformément.

L'augmentation de la température de diffusion du bore entraîne également une hausse de la résistance carrée. Dans le cas où la température est de 900°C, la cinétique de croissance de l'oxyde augmente; l'oxyde formé est donc plus épais. La barrière de diffusion est ensuite plus efficace contre la diffusion du phosphore.

Enfin, l'introduction d'une étape de LTO est assez comparable à celui d'une gravure chimique après la diffusion, proposé par Stassen *et al.* [150]. La formation d'un oxyde fin à la surface du silicium permet de retirer une partie de l'émetteur. C'est pourquoi nous observons une augmentation de la résistance carrée, quel que soit le lot, entre la mesure effectuée avant ou après LTO.

### 3.3.2 Influence de l'introduction d'une étape de diffusion supplémentaire

L'implémentation de la co-diffusion implique l'ajout d'une étape supplémentaire pendant la diffusion. Le silicium multicristallin étant sensible à la température et au temps de diffusion, il est important de considérer cet ajout [106, 107].

Pour ce faire, nous pouvons comparer le lot Standard avec les lots Codif Al-BSF 850°C et Codif Al-BSF 900°C. Les lots choisis ne comprennent pas de B-BSF. Pour éviter toute confusion, nous appellerons l'étape simulant la diffusion bore, l'étape de préoxydation (puisque celle-ci est faite avant la diffusion phosphore).

Afin de comparer le plus précisément possible les trois structures obtenues, nous considérons les cellules n'ayant pas subi le LTO. Dans ce cas, la résistance carrée de l'émetteur est modifiée seulement par l'introduction de l'étape de préoxydation. Cette étude est très similaire à celle effectuée dans la section 2, p 124. La seule différence réside dans la température et le temps de préoxydation. Ici, la température de diffusion peut monter à 900°C. De plus, le temps de la préoxydation est de 1 heure, contre 15 ou 30 minutes lors de l'étude précédente. Nous parlerons donc de l'étude Émetteur lorsque nous ferons allusion aux résultats précédents.

Que ce soit pour une température de 850°C ou 900°C, la probabilité de collecte est moins élevée quand la longueur d'onde dépasse 700 nm. Ce phénomène traduit une diminution de la durée de vie dans le substrat [4, 7]. Par contre, la diminution du dopage de l'émetteur (figure 5.23) est bénéfique pour le rendement quantique aux faibles longueurs d'onde. Cette amélioration peut également être attribuée à la diminution de la zone morte, que nous avons également observée pour l'étude Émetteur (figure 5.10).

Cette amélioration ne se traduit pas sur les performances globales de la cellule (tableau 5.7) : le  $V_{co}$  et le  $J_{cc}$  sont tous les deux affectés par la préoxydation. Dans le cas de l'étude Émetteur, nous observons déjà une légère diminution de ces paramètres lorsque le temps de préoxydation était de 30 minutes (figure 5.9(a)). Au bout d'une heure de préoxydation, ils sont également affectés.

La diminution plus flagrante de la durée de vie dans le substrat permet d'expliquer ce phénomène. Elle entraîne une dégradation du  $J_{cc}$  et du  $V_{co}$ , via le courant de saturation de la base.

Le facteur de forme varie différemment selon la température de la préoxydation. Il augmente à 850°C et diminue significativement à 900°C. Les pâtes de sérigraphie de la face avant disponibles chez Photowatt sont mieux adaptées à des émetteurs moins dopés que celles utilisées lors de l'étude Émetteur. Ceci peut expliquer l'augmentation du facteur de forme pour une heure de préoxydation à 850°C, comme nous l'avons observé pour 15 minutes de préoxydation à la même température, lors de la précédente étude (figure 5.9(b)).

Par contre, la diffusion à 900°C ne permet pas d'obtenir un contact satisfaisant, ce qui engendre une augmentation de la résistance série, évaluée à plus de  $3 \Omega.cm^2$ . Par conséquent, le

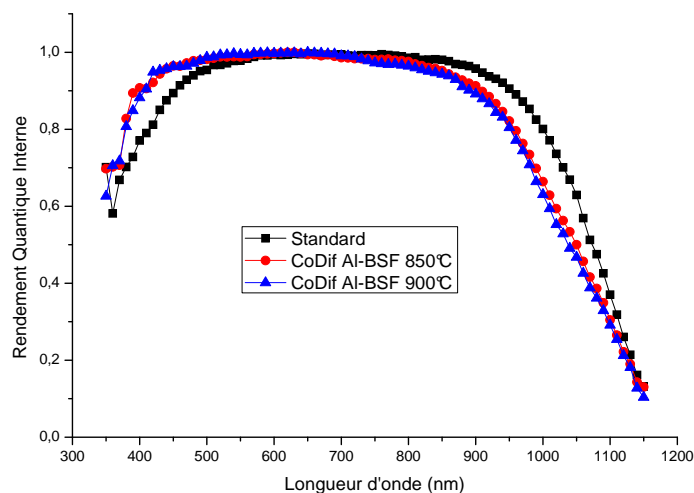


FIG. 5.24 – Rendement quantique interne traduisant l'effet de l'introduction d'une étape de diffusion supplémentaire, soit pour les lots Standard, Codif Al-BSF 850°C et Codif Al-BSF 900°C.

	Standard	Al-BSF 850°C	Codif Al-BSF 900°C
$V_{co}$ (mV)	577	574	572
$I_{cc}$ ( $mA.cm^{-2}$ )	30,5	30,3	30,3
FF (%)	74,1	74,4	63,1
Rendement (%)	13,6	13,5	11,2

TAB. 5.7 – Comparaison des performances de la cellule obtenues après un procédé standard ou après une préoxydation à 850 ou 900°C.

facteur de forme, suite à une préoxydation à 900°C, chute de plus de 10 %.

La conséquence sur le rendement, de l'ajout d'une étape simulant la co-diffusion, est différente selon la température, du fait des différences importantes du facteur de forme. La légère amélioration pour le lot Codif Al-BSF 850°C permet de compenser les pertes dues à la dégradation de la durée de vie du substrat, comparé au lot Standard, avec une différence de seulement 0,1% absolu. Par contre, la baisse de FF à 900°C entraîne une dégradation du rendement.

### 3.3.3 Influence du LTO

Le LTO, permettant le retrait des précipités SiB, entraîne aussi celui d'une partie de la zone morte présente à la surface de l'émetteur. Il aura donc un effet sur les performances de la cellule.

Il sera plus simple ici de comparer les cellules ne comportant pas de B-BSF avec le lot Standard, afin de ne pas prendre en compte son influence.

Au regard de la figure 5.25(a), le LTO est bénéfique lorsqu'il suit une co-diffusion. En effet, le  $V_{co}$  et le  $J_{cc}$  augmentent significativement.

La mesure du rendement quantique, pour une cellule du lot Codif Al-BSF 850°C, montre que la probabilité de collecte atteint les valeurs obtenues pour une cellule du lot Standard aux fortes longueurs (figure 5.26).

Le LTO permet au substrat de recouvrer une durée de vie identique à celle obtenue lors d'une diffusion standard. Il a été montré qu'un traitement thermique à basse température après la diffusion phosphore entraîne une amélioration de la durée de vie du substrat [171, 172]. Il semblerait que cette amélioration soit due à une re-précipitation des impuretés métalliques, qui deviennent alors moins néfastes pour la durée de vie [173].

De plus, le LTO permettant la diminution du dopage de l'émetteur et de la zone morte, le rendement quantique augmente également aux faibles longueurs d'onde.

L'amélioration de la durée de vie du substrat, couplée à la meilleure réponse de l'émetteur permet d'expliquer l'augmentation du  $V_{co}$  et du  $J_{cc}$ .

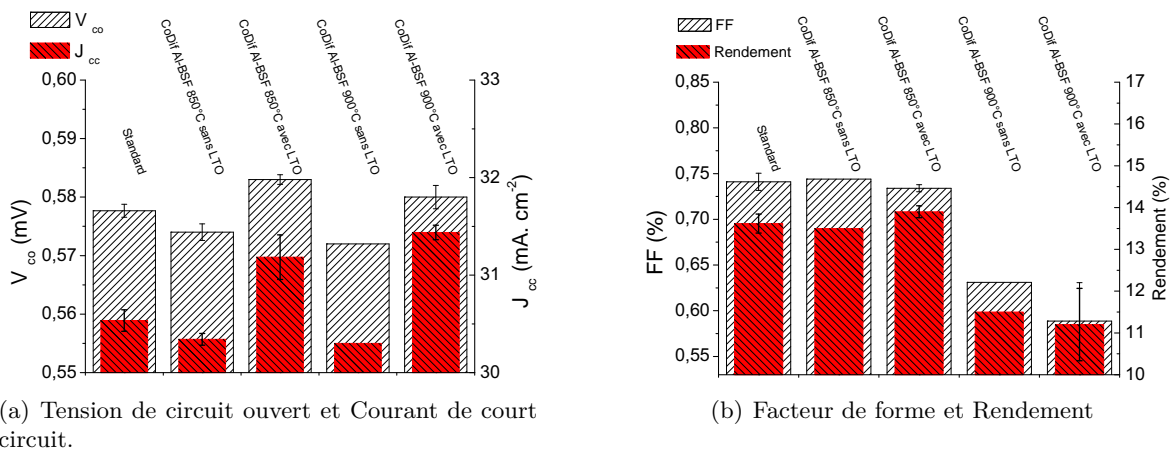


FIG. 5.25 – Influence du traitement LTO sur les résultats électriques des cellules réalisées avec une préoxydation à 850°C ou 900°C.

Le facteur de forme reste stable pour le lot Codif Al-BSF 850°C, que ce soit avec ou sans l'ajout du LTO (figure 5.25(b)). Par contre, la diminution du facteur de forme déjà amorcée à

900°C, du fait de la forte résistance série, se confirme après le LTO. Nous constatons également, via la mesure SunVoc, une diminution significative du pseudo facteur de forme. L'émetteur est alors bien trop fin pour éviter que la fritte de verre présente dans la pâte ne court-circuite l'émetteur.

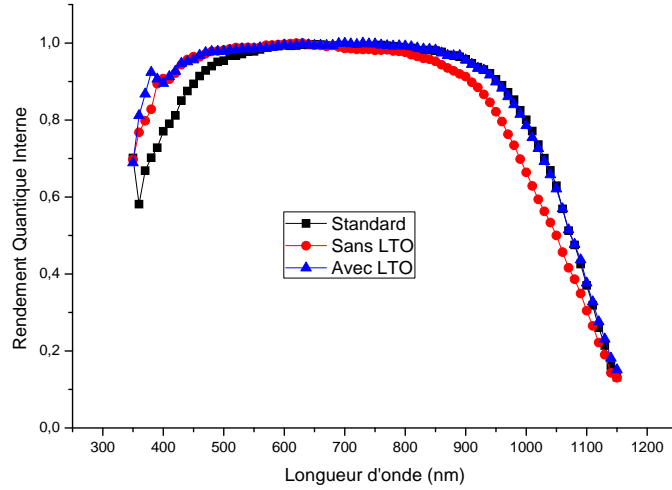


FIG. 5.26 – Rendement quantique interne traduisant l'effet du LTO, soit pour les lots Standard, Codif Al-BSF 850°C avec et sans LTO.

L'amélioration constatée après le LTO permet donc une augmentation du rendement de 0,4 % absolu pour la co-diffusion à 850°C (figure 5.25(b)). Nous avons déjà remarqué qu'un traitement thermique supplémentaire pouvait permettre une augmentation de la durée de vie (figure 5.12).

Le verrou majeur pour une co-diffusion à 900°C reste le facteur de forme. L'adaptation de l'émetteur, afin que la concentration en surface soit plus élevée après la diffusion, permettra de retrouver des valeurs de facteur de forme plus acceptables.

Nous connaissons donc l'effet du traitement thermique sur les performances des cellules. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, l'ajout d'une étape pour permettre la formation du B-BSF n'entraîne pas forcément une diminution du rendement. Évidemment, l'augmentation de la température de diffusion jusqu'à 900°C dégrade le matériau. Cependant, l'ajout du LTO permet d'améliorer la durée de vie du substrat. A 900°C, le seul verrou est le facteur de forme, car l'émetteur n'est pas adapté. Par contre, à 850°C, nous observons une amélioration du rendement après le LTO (comparé à la diffusion standard), alors que le budget thermique imposé est plus élevé. Ces résultats sont positifs en vue d'une co-diffusion comprenant le B-BSF.

### 3.3.4 Influence du B-BSF

Nous allons maintenant évaluer l'efficacité du B-BSF obtenu par co-diffusion. Nous comparerons donc les lots CoDif Al-BSF et CoDif B-BSF, à 850°C et 900°C, ayant subi le LTO. La résistance carrée du B-BSF après LTO est de 150  $\Omega/sq$  pour la diffusion à 850°C et de 84  $\Omega/sq$  pour celle à 900°C.

La diffusion à 850°C n'induit pas une augmentation suffisante de la barrière de potentiel en face arrière de la cellule pour permettre une augmentation du  $V_{co}$ , qui reste stable lors de la

co-diffusion à 850°C, comparé à ce qu'il était sans B-BSF (figure 5.27(a)). Par contre, le courant de court circuit diminue légèrement. L'effet ne devrait être dû qu'au BSF, puisque c'est la seule différence entre les deux lots comparés. Or, sur la figure 5.28(a), nous observons que la qualité de l'émetteur est très mauvaise, au regard du rendement quantique aux faibles longueurs d'onde, pouvant expliquer la diminution du courant de court-circuit. Par contre, nous constatons une légère augmentation du rendement quantique autour de 1000 nm, traduisant la présence du bore.

La stabilité du facteur de forme (figure 5.27(b)), ainsi que des autres paramètres, n'induit pas de changement du rendement comparé aux cellules ayant subi le même traitement thermique, mais sans bore en face arrière. Par contre, le rendement reste plus élevé que la cellule standard.

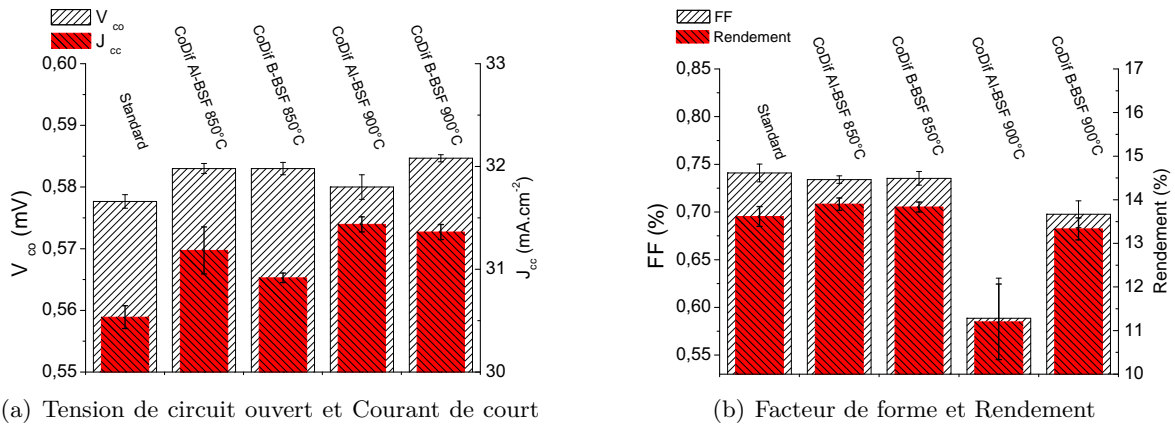


FIG. 5.27 – Influence du B-BSF comparée à l'Al-BSF sur les résultats électriques des cellules réalisées avec une co-diffusion à 850°C ou 900°C.

Dans le cas d'une diffusion à 900°C, nous pouvons espérer obtenir un champ de surface arrière plus performant. L'augmentation du  $V_{co}$ , observée figure 5.27(a), est en accord avec cette hypothèse. Le  $J_{cc}$  reste stable. Le rendement quantique interne montre également que le B-BSF permet une légère amélioration de la réponse aux fortes longueurs d'onde (figure 5.28(b)).

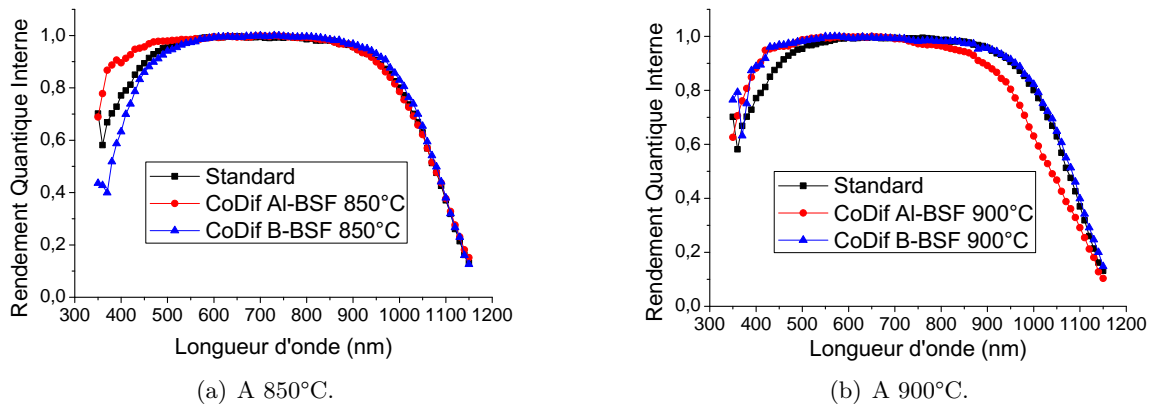


FIG. 5.28 – Rendement quantique interne normalisé traduisant l'influence du B-BSF comparée à l'Al-BSF sur des cellules réalisées avec une co-diffusion à 850°C ou 900°C.

Plus frappant est le comportement du facteur de forme, qui enregistre une croissance de plus



de 10% lorsque la co-diffusion est réalisée avec le bore. Cependant, l'augmentation spectaculaire du facteur de forme ne permet pas d'atteindre ceux obtenus à 850°C. La concentration en surface, plus élevée dans le cas d'une diffusion bore que pour l'aluminium, peut expliquer cela. Ainsi, le rendement reste également inférieur à celui obtenu pour une diffusion à 850°C.

Nous avons mentionné que le SiB pourrait avoir un effet sur le facteur de forme, du fait de sa conductivité élevée. Lorsque nous conservons le SiB, c'est à dire que nous n'effectuons pas le LTO, les résultats s'opposent selon la température. A 850°C, le FF est plus grand avec des précipités que sans, alors que c'est l'inverse à 900°C. Une étude sur plus d'échantillons nous aidera à conclure.

Enfin, nous avons constaté que la co-diffusion n'avait pas un effet néfaste lorsque le bore est utilisé. La figure 5.29 présente le RQI obtenu à 900°C après la co-diffusion bore, avec et sans LTO. Il n'y a alors pas de dégradation de la durée de vie du substrat après la co-diffusion, comme constaté pour l'Al-BSF.

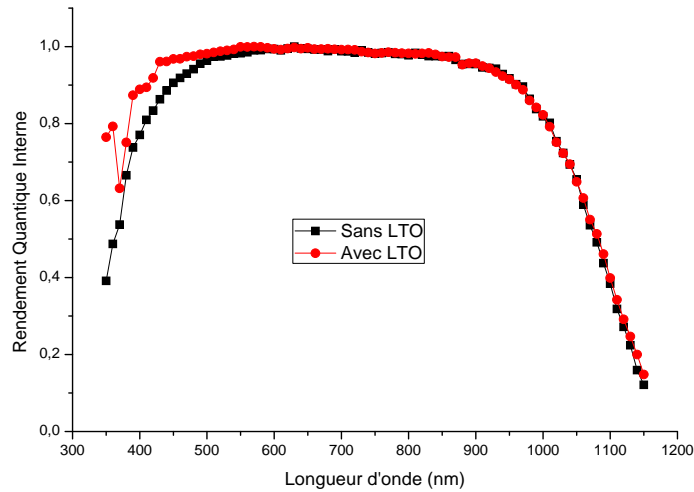


FIG. 5.29 – Rendement quantique interne traduisant l'effet du LTO, pour deux cellules ayant subi la co-diffusion permettant la formation du B-BSF, l'une ayant subi le LTO, l'autre non.

Il semble donc que le B-BSF, de part un meilleur effet de champ, permet une amélioration de l'IQE aux fortes longueurs d'onde, qui masque la dégradation de la durée de vie du substrat. Afin de s'assurer que seul l'effet de champ a un effet sur le rendement quantique interne, des mesures de durée de vie du substrat, après le retrait des métallisations, de l'émetteur et du BSF, pourront nous conforter dans cette hypothèse.

### 3.4 Conclusion

L'application du procédé de co-diffusion à des substrats multicristallins a nécessité une étude simulant l'étape nécessaire à la formation du BSF bore. Une étude plus poussée, incluant des mesures de durée de vie du substrat, permettra de mieux comprendre les phénomènes surprenant constatés.

L'étape de co-diffusion induit également une modification du dopage de l'émetteur, qu'il est nécessaire de prendre en compte, surtout à 900°C. A cette température, le dopage de l'émetteur, trop faible, ne permet pas d'obtenir un contact satisfaisant.

Les résultats en ce qui concerne la formation d'un B-BSF par co-diffusion sont très encourageants, notamment pour une température de 900°C. La durée de vie dans ce cas est peu affectée par la co-diffusion.

En prenant en compte l'adaptation de l'émetteur, nous pourrions maximiser le facteur de forme et obtenir des résultats plus élevés que ceux observés pour le moment. Ainsi, si nous considérons que le potentiel de facteur de forme peut être de 73,5 %, le rendement obtenu en prenant les valeurs de  $V_{co}$  et  $I_{cc}$  à 900°C est de 13,99 %, soit 0,4 points de plus que la cellule standard, 0,2 points de plus que le B-BSF formé à 850°C.

Lors de l'étude sur des substrats monocristallins, nous avons constaté qu'une amélioration des performances de la cellule est obtenue lorsque la température du recuit des contacts est plus faible. Pour appliquer cela à des substrats multicristallins, il est nécessaire d'utiliser un autre type de contact en face arrière que la sérigraphie, qui nécessite obligatoirement un recuit à des températures élevées.

L'utilisation de méthodes électrochimiques, où la température de recuit n'est pas nécessairement élevée, est une bonne alternative. Des lots de cellules comprenant ce type de contacts sont en cours de fabrication.

## 4 Conclusion du chapitre

Ce dernier chapitre a donc mis en avant l'utilisation des procédés de diffusion développés dans les chapitres précédents, pour une application à des cellules photovoltaïques silicium.

Des cellules, comprenant différents types d'émetteurs, ont été réalisées afin de confirmer que la diminution de la taille de la zone morte pouvait avoir un effet sur les performances de la cellule. Effectivement, nous avons observé une amélioration du rendement avec certains paramètres : le temps de préoxydation pour des cellules de type industriel, mais également la température et le rapport des gaz pour des cellules monocristallines.

La maîtrise des techniques de diffusion, ainsi que de la fabrication des cellules solaires nous a permis d'aborder l'objectif final de la thèse : réaliser la formation des deux zones fortement dopées  $p^+$  et  $n^+$  durant la même étape, par co-diffusion.

Que ce soit d'un point de vue laboratoire ou industriel, les résultats sont très encourageants. Au laboratoire, nous avons réalisé différentes structures, dont nous connaissons aujourd'hui les limites. Le travail consistera donc par la suite à améliorer les étapes de fabrication (température de diffusion, passivation en face arrière,...). Pour une application industrielle, il semble nécessaire de coupler l'utilisation du B-BSF à celle de contacts plus flexibles, afin de bénéficier du rôle positif du bore comme champ de surface arrière. Une autre solution sera de réaliser des cellules bifaciales, comprenant une grille sérigraphiée en face arrière.



# Conclusion et Perspectives

La diminution de l'épaisseur des substrats est l'une des solutions apportées afin de baisser la consommation de silicium utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques silicium. Cette voie nous a poussés à imaginer un procédé permettant de minimiser la courbure des plaques minces de silicium due à la sérigraphie pleine plaque de l'aluminium. L'introduction d'une structure  $n+pp+$  obtenue par co-diffusion est notre contribution. Les dopages  $n^+$  et  $p^+$  sont obtenus en dopant le substrat P, au phosphore et au bore respectivement. Avant de mettre en place le procédé de co-diffusion, nous nous sommes attachés à maîtriser les techniques de dopage séparément.

## Mise en place d'une technique de dopage $p^+$

Le dopage de type P a été obtenu par une technique innovante : la diffusion à partir d'un oxyde dopé au bore (BSG) préalablement déposé par PECVD. Cette technique peu utilisée a nécessité un travail d'optimisation expérimentale, afin d'obtenir des résultats exploitables pour une application dans le domaine du photovoltaïque. Nous avons cherché à obtenir une source en dopant infinie, afin d'augmenter le pouvoir dopant de l'oxyde déposé. Il a donc été nécessaire de mener une étude approfondie des paramètres de dépôt pour obtenir ce type de source. Nous avons remarqué l'effet important des débits de gaz précurseurs pendant le dépôt : de TMB, source en bore, mais également du silane. La compréhension des mécanismes de dépôt a permis de trouver des conditions où le dépôt engendre une source infinie à 850°C, ce qui a été confirmé par l'observation de la variation du dopage en fonction du temps de dépôt. Nous avons ainsi obtenu une résistance carré de 130  $\Omega/sq$  pour une diffusion à 850°C pendant 1 heure.

Par la suite, nous pourrions approfondir la compréhension des phénomènes physico-chimiques se produisant pendant le dépôt, notamment l'effet du débit de protoxyde d'azote, très peu étudié. L'oxyde de silicium ayant tendance à attirer le bore, nous pourrions tenter d'utiliser des couches barrières en nitrure afin que tout le bore diffuse dans le silicium. Enfin, ayant travaillé à une température de 850°C, où la source est infinie, nous pourrions utiliser de plus hautes températures, afin d'obtenir un dopage plus élevé.

## Amélioration de la qualité de l'émetteur $n^+$

Contrairement au dopage P, la technique de diffusion du phosphore, permettant la formation de l'émetteur, est déjà bien développée par l'industrie. Nous avons donc plutôt cherché à obtenir une amélioration de la qualité de cet émetteur. Pour cela, nous avons désigné la présence de précipités comme une zone fortement recombinante. Afin de la minimiser, la variation des paramètres de diffusion nous a permis d'obtenir un panel d'émetteurs, contenant plus ou moins de précipités. La mise en place d'un procédé simple de caractérisation du pourcentage de précipités nous a permis de déduire quel paramètre est le plus intéressant pour la baisse de la taille de la zone morte. Une fois cela maîtrisé, nous avons pu constater que la taille de la zone morte était proportionnelle à l'augmentation du courant de saturation de l'émetteur. Nous avons ainsi obtenu des émetteurs contenant quasiment 100 % d'atomes de phosphore actifs. Puis, lors de la réalisation de cellules solaires, nous avons confirmé que la minimisation des précipités, notamment par l'ajout d'une étape de préoxydation, pouvait entraîner une amélioration des performances de la cellule. L'optimisation de l'émetteur nous a permis de gagner jusqu'à 1 point de rendement, que ce soit pour les cellules mono ou multicristallines.

### Mise en évidence de la désactivation du phosphore par l'hydrogène

Partis d'une simple optimisation du recuit du nitrure, nous avons constaté que le dopage de l'émetteur varie en fonction des paramètres de recuit appliqués. Nous avons alors qualifié une température optimale pour laquelle un maximum d'atomes de phosphore étaient annihilés électriquement. La diminution de la résistance carrée, couplée à une passivation des précipités, permet alors une augmentation de la durée de vie de l'émetteur. Nous avons ainsi montré que l'émetteur pouvait agir comme une première barrière à l'hydrogène.

Les temps et température de recuit ne sont toutefois pas ceux utilisés dans le cas d'un recuit des contacts. Une adaptation plus réaliste des paramètres de recuit pourra être effectuée, afin de vérifier qu'il est possible de l'adapter à des cellules solaires de type industriel.

### Réalisation de cellules solaires au laboratoire

L'amélioration du rendement des cellules solaires monocristallines réalisées au laboratoire a nécessité une optimisation du procédé. Notamment, un travail sur l'étape de photolithographie et lift off a permis d'augmenter le facteur de forme jusqu'à 77 %. Nous nous sommes également rendu compte de l'importance du choix de la résistivité du substrat pour l'obtention d'une tension de circuit ouvert maximale. Finalement, l'une des cellules réalisées au laboratoire a donné un rendement de 16,1% (avec le procédé de co-diffusion) sur un substrat Cz, d'une résistivité de 1  $\Omega.cm$ , non texturé.

Afin d'augmenter encore le rendement, il sera possible d'agir à différents niveaux du procédé de fabrication :

- L'utilisation de substrats plus dopés (de l'ordre de 0,1  $\Omega.cm$ ) pourra nous permettre d'augmenter encore le  $V_{co}$ .
- La mise en place de la texturation TMAH pour des substrats de grande surface permettra de gagner en courant de court-circuit.
- L'épaisseur des contacts avant reste limitée à environ 700 nm dans le cas d'un contact évaporé en Ti Pd Ag. Cela ne favorise pas le facteur de forme, affecté par les pertes résistives dans les lignes. Une augmentation de l'épaisseur des doigts par des méthodes électrochimiques permettra une augmentation du facteur de forme.

### Application du procédé de co-diffusion pour la fabrication de cellules solaires

La mise en place de la technique de dopage P, couplée à la maîtrise de la fabrication de l'émetteur, nous a permis d'appliquer la co-diffusion sur des cellules solaires. Nous avons ainsi pu montrer que le procédé est envisageable, en remplacement de l'aluminium pleine plaque. La co-diffusion est applicable à des substrats mono et multicristallins en deux étapes.

Dans le cas de cellules fabriquées au laboratoire, en plus de la réalisation avec une métallisation pleine plaque, nous avons réalisé des structures comprenant des contacts localisés. Dans le cas d'une grille en face arrière, nous constatons une amélioration du rendement, du fait de la passivation apportée dans les zones non contactées.

Pour des cellules de type industriel, l'étude de l'effet thermique de la co-diffusion a montré que cette dernière a peu d'impact sur la durée de vie du substrat, surtout si un traitement à basse température est appliqué après la co-diffusion. Nous avons pu ainsi réaliser des cellules solaires par co-diffusion, avec un BSF bore, dont les résultats sont équivalents à ceux obtenus sur une cellule comprenant un Al-BSF, soit un rendement de 13,9 %. Le procédé de co-diffusion est également bien maîtrisé.

La mise en place du procédé de co-diffusion ouvre plusieurs voies, d'une part sur l'amélioration de l'étape de co-diffusion par elle-même, d'autre part sur le procédé complet de fabrication de cellules.

Le travail à plus haute température, que ce soit pour une application laboratoire, ou indus-

trielle, pourra nous permettre d'obtenir un meilleur effet de champ en face arrière, à condition que les paramètres de diffusion de l'émetteur soit adaptés à la co-diffusion.

Dans le cas des cellules monocristallines, nous pourrions continuer sur le travail de fabrication de cellules solaires avec des contacts localisés en face arrière, pour une meilleure compréhension des phénomènes ayant lieu en face arrière.

Il reste maintenant à appliquer les techniques de métallisation adaptées afin de diminuer la courbure des plaques. Le développement de cellules bifaciales semble une solution idéale. L'utilisation d'une métallisation électrochimique avec un recuit à faible température peut également constituer une issue.

N'oublions pas enfin, que le procédé de co-diffusion est un procédé symétrique. Dans le cadre de cette thèse, il a été utilisé sur des substrats de type P. Il est possible de l'appliquer à des substrats de type N. Dans ce cas, le profil bore obtenu jusqu'alors pourrait convenir parfaitement. En effet, dans le cas d'un émetteur bore, le profil est nécessairement moins profond que lorsqu'il s'agit d'une application BSF. Ainsi, Buck *et al.* utilisent un dopage de  $60 \text{ } \Omega/\text{sq}$ , qu'ils arrivent à contacter avec une pâte de sérigraphie Ag/Al [174]. L'utilisation de notre procédé pour des substrats de type N semble donc très prometteuse.



# Bibliographie

- [1] J. Jäger-Waldau. *PV Status Report 2008*. European commission, 2008.
- [2] K.A. Münzer, K.-H. Eisenrith, A. Froitzheim, R.E. Schlosser, R. Tölle, and M.G. Winstel. High throughput industrial in-line boron BSF diffusion. In *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain*, 2005.
- [3] M. A. Green. *Solar cells : Operating principles, technology, and system applications*. Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, Inc., 1982.
- [4] A. Ricaud. *Photopiles solaires*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996.
- [5] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2003.
- [6] T. Markvart and L. Castañer. *Solar Cells : Materials Manufacture and Operation*. Elsevier, 2005.
- [7] W.J. Yang, Z.Q. Ma, X. Tang, C.B. Feng, W.G. Zhao, and P.P. Shi. Internal quantum efficiency for solar cells. *Solar Energy*, 82(2) :106 – 110, 2008.
- [8] P. Papet. *Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts arrière sur substrats minces en silicium cristallin*. PhD thesis, INSA, 2007.
- [9] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, and B.G. Brooks. Limiting efficiency of silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31 :711 – 716, 1984.
- [10] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J.F. Nijs, R.P. Mertens, and R. Van Overstraeten. Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. In *Conference Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, volume 85, pages 711 – 730, 1997.
- [11] D.H. MacDonald. *Recombination and trapping in multicristalline silicon solar cells*. PhD thesis, Australian National University, 2001.
- [12] M.A. Green. Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic auger processes. *IEEE Transaction on electron devices*, 31 :671– 678, 1984.
- [13] J.-F. Lelievre. *Elaboration de SiNx :H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. PhD thesis, INSA, 2007.
- [14] M.J. Kerr. *Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells*. PhD thesis, Australian National University, 2002.
- [15] W. Shockley and W.T.Jr. Read. Statistics of the recombinations of holes and electron. *Physical Review*, 87 :835–842, 1952.
- [16] R.N. Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Physical Review*, 87 :387, 1952.
- [17] M. M. Hilali. *Understanding And Development Of Manufacturable Screenprinted Contacts On High Sheet-Resistance Emitters For Low-Cost Silicon Solar Cells*. PhD thesis, Georgia Institute of Technology, 2005.
- [18] S. M. Sze. *Semiconductor Devices Physics and Technology*. Wiley, 2002.
- [19] D. Mathiot. Dopage et diffusion dans le silicium. Cours.
- [20] S.W. Jones. *Diffusion In Silicon*. IC Knowledge LLC, 2006.



- 
- [21] F. Boucard. *Modélisation De La Diffusion Des Dopants Dans Le Silicium Pour La Réalisation De Jonctions Fines*. PhD thesis, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, 2003.
  - [22] A. S. Grove. *Physics And Technology Of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons Inc, 1967.
  - [23] A. F. W. Willoughby. Interactions between sequential dopant diffusions in silicon - a review. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 10 :455–480, 1977.
  - [24] Mathiot. Diffusion modelling from a fundamental viewpoint. In *Proceedings of the 5th International Symposium on Silicon Materials Science and Technology*, 1986.
  - [25] R. B. Fair and J. C. C. Tsai. A quantitative model for the diffusion of phosphorus in silicon and the emitter dip effect. *Journal of The Electrochemical Society*, 124(7) :1107–1118, 1977.
  - [26] A. Ural, P. B. Griffin, and J. D. Plummer. Fractional contributions of microscopic diffusion mechanisms for common dopants and self-diffusion in silicon. *Journal of Applied Physics*, 85(9) :6440–6446, 1999.
  - [27] S. Solmi and D. Nobili. High concentration diffusivity and clustering of arsenic and phosphorus in silicon. *Journal of Applied Physics*, 83(5) :2484–2490, 1998.
  - [28] S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, and A. Armigliato. Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates. *Physical review B*, 53 :7836–7841, 1996.
  - [29] D. Nobili, A. Armigliato, M. Finnetti, and S. Solmi. Precipitation as the phenomenon responsible for the electrically inactive phosphorus in silicon. *J. Appl. Phys.*, 53 :1484–1491, 1982.
  - [30] O.I. Velichko, V.A. Dobrushkin, and L. Pakula. A model of clustering of phosphorus atoms in silicon. *Materials Science and Engineering : B*, 123 :176–180, 2005.
  - [31] R. B. Fair. Oxidation, impurity diffusion, and defect growth in silicon - an overview. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(6) :1360–1368, 1981.
  - [32] A.S. Grove, O. Leistiko, and C.T. Sah. Redistribution of acceptor and donor impurities during thermal oxidation. *Journal of Applied Physics*, 35 :2695–2701, 1964.
  - [33] J.G. Fossum and M.A. Shibib. An analytic model for minority-carrier transport in heavily doped regions of silicon devices. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 28 :1018 – 1025, 1981.
  - [34] J. Ostoja, F. Gueri, P. Negrini, and S. Solmi. The effects of phosphorus precipitation on the open circuit voltage in n+/p silicon solar cells. *Solar Cells*, 11 :1–12, 1984.
  - [35] J.O. Schumacher and W. Wettling. *Clean Electricity From Photovoltaics*, chapter Device physics of silicon solar cells, pages 33–89. Imperial College Press, 2001.
  - [36] A. Cuevas and M. A. Balbuena. Review of analytical models for the study of highly doped regions of silicon devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 30 :553–560, 1989.
  - [37] J.A. DelAlamo and R.M. Swanson. The physics and modeling of heavily doped emitters. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31 :1878– 1888, 1984.
  - [38] J.-S. Park, A. Neugroschel, and F.A. Lindholm. Systematic analytical solutions for minority-carrier transport in semiconductors with position-dependent composition, with application to heavily doped silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 33 :240 – 249, 1986.
  - [39] A. Cuevas, P. A. Basore, G. Giroult-Matlakowski, and C. Dubois. Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon. *Journal of Applied Physics*, 80 :3370–3375, 1996.
  - [40] O. Schultz. *High-Efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cells*. PhD thesis, Universität Konstanz, 2005.

- [41] J.G Fossum, F.A. Lindholm, and M. A. Shibib. The importance of surface recombination and energy-bandgap narrowing in p-n-junction silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 26 :1294–1298, 1979.
- [42] A Cuevas and D. A. Russell. Co optimisation of the emitter region and the metal grid of silicon solar cells. *Progress in photovoltaics : Research and Applications*, 8 :603–616, 2000.
- [43] D.K. Schroder. Solar cell contact resistance - a review. *IEEE transactions on electron devices*, 31 :637–646, 1984.
- [44] A. Kaminski. *Etude des étapes critiques dans l'élaboration des cellules photovoltaïques en silicium cristallin*. PhD thesis, INSA, 1997.
- [45] A. Cuevas, M.A. Balbuena, and R. Galloni. Comparison and optimization of different n+ dopant profiles for silicon solar cells. In *Proceedings of the 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1987.
- [46] E. Demesmaeker, M. Ghannam, E.G. Moreno, J. Nijs, and R. Mertens. Optimization of silicon solar cell emitters for maximum cell efficiency. In *Conference Record of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1991.
- [47] J.F. Nijs, J. Szlufcik, J. Poortmans, S. Sivoththaman, and R.P. Mertens. Advanced manufacturing concepts for crystalline silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46 :1948–1969, 1999.
- [48] E.B. Kuthi. Crystalline silicon solar cells with selective emitter contact and the self doping contact. *Lix*, 6 :21–31, 2004.
- [49] Joseph Mandelkorn and Jr. John H. Lamneck. A new electric field effect in silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 44(10) :4785–4787, 1973.
- [50] D.A. Clugston and P.A. Basore. PC1D version 5 : 32-bit solar cell modeling on personal computers. In *Conference Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 207 – 210, 1997.
- [51] P. Lölgén. *Surface and volume recombination in silicon solar cells*. PhD thesis, Universiteit Utrecht, 1995.
- [52] B. Vandelle. Formation du champ de face arrière par alliage al-si à partir de contacts sérigraphiés sur des cellules solaires en silicium multicristallin. Master's thesis, INSA, 1999.
- [53] P. Hahne, W. Wettling, and R. Schindler. Aluminium back surface field doping profiles by conventional and rapid thermal processing. In *Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam*, page 1011, 1994.
- [54] I. Perichaud and S. Martinuzzi. Effet getter dans les plaquettes de silicium multicristallin par diffusion de phosphore. *Journal de physique* 3, 2 :313–324, 1992.
- [55] G. Santana, A. Morales-Acevedo, A. Martel, and L. Hernández. Gettering effects by aluminum upon the dark and illuminated I–V characteristics of N+–P–P+ silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62 :369–378, 2000.
- [56] W. Jooss, G. Hahn, P. Fath, G. Willeke, and E. Bucher. Improvement of diffusion lengths in multicristalline si by p-al gettering during solar cells processing. In *Proceedings of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna*, 1998.
- [57] A. Rohatgi, V. Yelundur, J. Jeong, A. Ebong, and J.I. Rosenblum, M.D. and Hanoka. Fundamental understanding and implementation of al-enhanced pecvd sinx hydrogenation in silicon ribbons. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74 :117–126, 2002.
- [58] S. Bowden, F. Duerinckx, J. Szlufcik, and J. Nijs. Rear passivation of thin multicrystalline silicon solar cells. *Opto-Electronics Review*, 8 :307–310, 2000.

- 
- [59] M. Hermle, E. Schneiderlöchner, G. Grupp, and S. W. Glunz. Comprehensive comparison of different rear side contacting methods for high-efficiency solar cells. In *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain*, 2005.
  - [60] L. Kreinin, N. Bordin, J. Broder, N. Eisenberg, M. Tucci, E. Talgorn, S. De Iuliis, L. Serenelli, M. Izzi, E. Salza, and L. Pirozzi. Comparison of two BSF technologies suitable for high-efficiency multi-crystalline solar cells. In *Proceedings of the 21th European Photovoltaic Solar Energy conference, Dresden*, 2006.
  - [61] J. Y. Lee. *Rapid Thermal Processing of Silicon Solar Cells - Passivation and Diffusion*. PhD thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., 2003.
  - [62] A. Schneider, C. Gerhards, P. Fath, E. Bucher, R.J.S. Young, J.A. Raby, and A.F. Carroll. Bow reducing factors for thin screenprinted mc-Si solar cells with Al BSF. In *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans*, 2002.
  - [63] S. Riegel, S. Gloger, B. Raabe, and G. Hahn. Comparison of the passivation quality of boron and aluminum BSF for wafers of varying thickness. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2009.
  - [64] Leendert A. Verhoef, Albert Zondervan, Fredrik A. Lindholm, Mark B. Spitzer, and Christopher J. Keavney. Low effective back-surface recombination velocity by boron implantation on 0.3-ohm-cm p-type silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 63(9) :4683–4687, 1988.
  - [65] G. Coletti, R. Kvande, V. D. Mihailitchi, L. J. Geerligs, L. Arnberg, and E. J. Øvrelid. Effect of iron in silicon feedstock on p- and n-type multicrystalline silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 104(10) :104913, 2008.
  - [66] N. Ohe, K. Tsutsui, T. Warabisako, and T. Saitoh. Effect of boron gettering on minority-carrier quality for fz and cz si substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 48(1-4) :145 – 150, 1997.
  - [67] R. Meyer, P. Engelhart, B. Terheiden, and R. Brendel. A process sequence for silicon solar cells with local boron diffused back surface field. In *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany*, 2006.
  - [68] A Kaminski, B. Vandelle, A. Fave, J. P. Boyeaux, Nam LeQuan, R. Monna, D. Sarti, and A. Laugier. Aluminium BSF in silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72 :373–379, 2002.
  - [69] J. Dupuis. *Elaboration et caractérisation de couches de SiOxNy :H et SiNx :H réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium*. PhD thesis, INSA, 2009.
  - [70] G Goar, N. Le Quang, C. Bourcheix, Y. Pellegrin, JC Loretz, S. Martinuzzi, I. Perichaud, and F. Warchol. Cost reduction in mass production of large dimension multicrystalline solar cells by introduction of Lydop process. In *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2004.
  - [71] C. Allebé, L. Tous, B. Vermang, T. Janssens, P. Choulat, J. John, N.E. Posthuma, and E. Van Kerschaver. An integrated approach for selective emitter formation. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2009.
  - [72] O.D. Trapp. *Semiconductor technology handbook*, chapter Diffusion, pages 4.1–4.39. Technology Associates, 1980.
  - [73] A. Cuevas. A good recipe to make silicon solar cells. In *Conference Record of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1991.
  - [74] C. Bertram, A. Wolf, U. Belledin, E.A. Wotke, and D. Biro. Emitter profile tailoring by gas flux variation in tube furnace POCl<sub>3</sub>-diffusion and analysis of the phosphosilicate glass. In *Proceedings of the 24th European Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany*, 2009.

- [75] P. Negrini, D. Nobili, and S. Solmi. Kinetics of phosphorus predeposition in silicon using  $\text{POCl}_3$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 122(9) :1254–1260, 1975.
- [76] P. Choulat, F. Duerinckx, E. VanKerschaver, F. Dross, and G. Beaucarne. Minimizing the dead layer of industrial phosphorous emitters formed by  $\text{POCl}_3$  diffusion. In *Proceedings of the 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference, Shanghai, China*, 2005.
- [77] A. Bentzen and A. Holt. Correspondence between sheet resistance and emitter profile of phosphorus diffused emitters from a spray-on dopant. In *Conference Record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2005.
- [78] A. Bentzen, G. Schubert, J. S. Christensen, B. G. Svensson, and A. Holt. Influence of temperature during phosphorus emitter diffusion from a spray-on source in multicrystalline silicon solar cell processing. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 15 :281–289, 2007.
- [79] P. Sana, J. Salami, and A. Rohatgi. Fabrication and analysis of high-efficiency polycrystalline silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 40 :1461 – 1468, 1993.
- [80] F. Book, A. Dastgheib-Shirazi, B. Raabe, H. Haverkamp, G. Hahn, and P. Grabitz. Detailed analysis of high sheet resistance emitters for selectively doped silicon solar cells. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2009.
- [81] W. Saule, F. Delahaye, S. Queisser, E. Wehringhaus, J. Schweckendiek, and H. Nussbaumer. High efficiency inline diffusion process with wet-chemical emitter etch-back. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2009.
- [82] F. Duerinckx, J. Szlufcik, A. Ziebakowski, J. Nijs, and R. Mertens. Simple and efficient screen printing process for multicrystalline silicon solar cells based on firing through silicon nitride. In *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1997.
- [83] J. Szlufcik, K. DeClercq, J. De Schepper, P. and Poortmans, A. Buczkowski, J. Nijs, and R. Mertens. Improvement in multicrystalline silicon solar cells after thermal treatment of PECVD silicon nitride AR coating. In *Proceedings of 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam*, 1994.
- [84] A. Upadhyaya, M. Sheoran, and A. Rohatgi. Study of direct PECVD  $\text{SiN}_x$  induced surface emitter and bulk defect passivation in p-type silicon solar cells. In *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1273 – 1276, 2005.
- [85] A. J. M. VanErven, R. C. M. Bosch, and M. D. Bijker. Textured silicon surface passivation by high-rate expanding thermal plasma deposited  $\text{SiN}$  and thermal  $\text{SiO}_2/\text{SiN}$  stacks for crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 16 :615–627, 2008.
- [86] J. Tan, A. Cuevas, S. Winderbaum, and K. Roth. Thermal stability of the passivation of phosphorus diffused silicon surfaces by pecvd silicon nitride. In *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain*, 2005.
- [87] J. Hong, W.M.M. Kessels, W.J. Soppe, H.C. Rieffe, A.W. Weebe, and M.C.M. VanDeSanden. Structural film characteristics related to the passivation properties of high-rate ( $> 0.5 \text{ nm/s}$ ) plasma, deposited a- $\text{SiN}:\text{H}$ . In *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan*, 2003.
- [88] J.-F. Lelièvre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, and M. Lemitte. Study of the composition of hydrogenated silicon nitride  $\text{sinx}:\text{h}$  for efficient surface and bulk passivation of silicon. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 :1281–1289, 2009.

- 
- [89] A.W. Weeber, H.C. Rieffe, I.G. Romijn, W.C. Sinke, and W.J. Soppe. The fundamental properties of SiN<sub>x</sub>:H that determine its passivating qualities. In *Proceedings of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1043 – 1046, 2005.
  - [90] C. Boehme and G. Lucovsky. H loss mechanism during anneal of silicon nitride : Chemical dissociation. *Journal of Applied Physics*, 88 :6055–6059, 2000.
  - [91] C. Boehme and G. Lucovsky. Origins of silicon solar cell passivation by SiN :H anneal. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299–302 :1157–1161, 2002.
  - [92] BL Sopori, X Deng, JP Benner, A Rohatgi, P Sana, SK Estreicher, YK Park, and MA Robertson. Hydrogen in silicon : A discussion of diffusion and passivation mechanisms. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 41-2 :159–169, 1996.
  - [93] Y. Sopori, B. and Zhang, R. Reedy, K. Jones, Y. Yan, M. Al-Jassim, B. Bathey, and J. Kalejs. A comprehensive model of hydrogen transport into a solar cell during silicon nitride processing for fire-through metallization. In *Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition Lake Buena Vista, Florida*, 2005.
  - [94] M. Stavola, F. Jiang, A. Rohatgi, D. Kim, J. Holt, H. Atwater, and J. Kalejs. Hydrogenation of si from SiN<sub>x</sub>:H films : how much hydrogen is really in the Si? In *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan*, 2003.
  - [95] S. Kleekajai, F. Jiang, M. Stavola, V. Yelundur, K. Nakayashiki, A. Rohatgi, G. Hahn, S. Seren, and J. Kalejs. Concentration and penetration depth of H introduced into crystalline Si by hydrogenation methods used to fabricate solar cells. *Journal of Applied Physics*, 100 :093517, 2006.
  - [96] A. Hahn, G. and Schönecker, R. Burgers, A.R. and Ginige, K. Cherkaoui, and D. Karg. Hydrogen kinetics in crystalline silicon – PECVD SiN studies in mc and cz silicon. In *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona*, 2005.
  - [97] B.L. Sopori, Y. Zhang, and R Reedy. H diffusion for impurity and defect passivation : a physical model for solar cell processing. In *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002.*, pages 222 – 226, 2002.
  - [98] A. Rohatgi, D. S. Kim, V. Yelundur, K. Nakayashiki, A. Upadhyaya, M. Hilali, and V. Mee-mongkolkiat. Record-high-efficiency solar cells on multicrystalline materials through understanding and implementation of RTP-enhanced SiN<sub>x</sub>-induced defect hydrogenation. In *Technical digest of the International PVSEC-14, Bangkok, Thailand*, 2004.
  - [99] R.A. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings. Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization. In *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC*, 1996.
  - [100] S. Peters. Industrial diffusion of phosphorus n-type emitters for standard wafer-based silicon solar cells. *Photovoltaics International*, 3 :60–66, 2009.
  - [101] V. Nguyen, M. Reuter, P. Gedeon, and R. Zapf-Gottwick. Analysis of screen-printed silicon solar cell emitters. In *Proceedings of the 24th European Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany*, 2009.
  - [102] K. J. Chang and D. J. Chadi. Theory of hydrogen passivation of shallow-level dopants in crystalline silicon. *Physical Review Letters*, 60(14) :1422–1425, Apr 1988.
  - [103] S. Fukata, N. and Sato, H. Morihiro, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, and S. Hishita. Dopant dependence on passivation and reactivation of carrier after hydrogenation. *Journal of Applied Physics*, 101 :046107, 2007.
  - [104] G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi. Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 30 :764– 769, 1983.

- [105] N. M. Johnson, C. Herring, and D. J. Chadi. Interstitial hydrogen and neutralization of shallow-donor impurities in single-crystal silicon. *Physical Review Letters*, 56(7) :769–772, Feb 1986.
- [106] J. Lossen, L. Mittelstadt, S. Dauwe, K. Lauer, and C. Beneking. Making use of silicon wafers with low lifetimes by adequate POCl<sub>3</sub> diffusion. In *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain*, page 1411–1414, 2005.
- [107] A. Bentzen. *Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells*. PhD thesis, University of Oslo, 2006.
- [108] W. Kern and R. Heim. Chemical vapor deposition of silicate glasses for use with silicon devices, I. deposition techniques. *Journal of the Electrochemical Society*, 117 :562–568, 1970.
- [109] L. K. White, J. M. Shaw, W. A. Kurylo, and N. Miskowski. Borosilicate glass films as intermetal dielectrics. *Journal of the Electrochemical Society*, 137 :1501–1506, 1990.
- [110] J.-P. Nieto, B. Caussat, J.-P. Couderc, I. Orain, and L. Jeannerot. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of bpsg films from teos, o<sub>3</sub>, tmp, tmpi : Determination of chemical mechanism. *Journal de physique. IV*, 12 :37–44, 2002.
- [111] G.C. Schwartz, D. R. Campbell, K. V. Srikrishnan, J. R. Lloyd, and K. P. Rodbell. *Handbook of Semiconductor Interconnection Technology*. Taylor&Francis, 2006.
- [112] D. S. Williams and E. A. Dein. LPCVD of borophosphosilicate glass from organic reactants. *Journal of the Electrochemical Society*, 134 :657–664, 1987.
- [113] K. Law, J. Wong, C. Leung, J. Olsen, and D. Wang. Plasma-enhanced deposition borophosphosilicate glass using TEOS and silane sources. *Solid State Technology*, 32 :60–62, 1989.
- [114] W. A. FitzGibbons, T. Klockenstein, and K. M. Busen. The effect of a silicon-boron phase on thermally grown silicon oxide films. *Journal of the Electrochemical Society*, 117 :272–274, 1970.
- [115] R. O. Schwenker. Etch rate characterization of borosilicate glasses as diffusion sources. *Journal of the Electrochemical Society*, 118 :313–317, 1971.
- [116] M. D. Bouffard, W. J. King, and C. M. Martin. Plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) process for forming borophosphosilicate glass (BPSG) with low flow temperature., 1994.
- [117] A. R. Barron. CVD of SiO<sub>2</sub> and related materials : An overview. *Advanced Materials For Optics And Electronics*, 6 :101–114, 1996.
- [118] R. Riemenschneider, N. DasGupta, R. Schütz, and H. L. Hartnagel. Low temperature deposition of SiO<sub>2</sub> and PSG using SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and phosphorous vapour for damage-free passivation of InP-based pin diodes by plasma- and photo-assisted LPCVD. *Applied Surface Science*, 69 :277–280, 1993.
- [119] J. Benick, J. Rentsch, Ch. Schetter, C. Voyer, D. Biro, and R. Preu. PECVD PSG as a dopant source for industrial solar cells. In *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany*, 2006.
- [120] M. L. Barry and P. Olofsen. Doped oxides as diffusion sources, I. boron into silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 116 :854–860, 1969.
- [121] D. M. Brown and P. R. Kennicott. Glass source diffusion in Si and SiO<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, 118 :293–300, 1971.
- [122] W. Sivoththaman, S. and Laureys, P. De Schepper, J. Nijs, and R. Mertens. Selective emitter in si single step RTD for photovoltaic devices. *IEEE Electron Device Letters*, 21 :274–276, 2000.

- 
- [123] S. Sivoththaman, J. Horzel, W. Laureys, F. Duerinckx, P. De Schepper, J. Szlufcik, J. Nijs, and R. Mertens. Toward a fast and cost effective production of industrial size silicon solar cells using rapid thermal processing and screenprinting. In *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona*, 1997.
  - [124] M. Ghannam, E. Demesmaeker, J. Nijs, R. Mertens, and R. Van Overstraeten. Two-dimensional study of alternative back surface passivation methods for high-efficiency silicon solar cells. in :. In *Proceedings of the 11th European Communities Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux, Switzerland*, page 45–48, 1992.
  - [125] G. D. Bagratishvili, R. B. Dzhanelidze, D. A. Jishiasvili, L. V. Piskanovskii, and Z. N. Shiolashvili. Boron diffusion from a reactively sputtered glass source in Si and SiO<sub>2</sub>. *Physica Status Solidi (a)*, 56 :27–35, 1979.
  - [126] M. Miyake. Diffusion of boron into silicon from borosilicate glass using rapid thermal processing. *Journal of the Electrochemical Society*, 138 :3031–3039, 1991.
  - [127] E. Arai, H. Nakamura, and Y. Terunuma. Interface reactions of B-O-Si system and boron diffusion into silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 120 :980–987, 1973.
  - [128] K. M. Busen, W. A. FitzGibbons, and W. K. Tsang. Ellipsometric investigations of boron-rich layers on silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 115 :291–294, 1968.
  - [129] M. A. Kessler, T. Ohrdes, B. Wolpensinger, R. Bock, and N.P. Harder. Characterisation and implications of the boron rich layer resulting from open-tube liquid source BBr<sub>3</sub> boron diffusion processes. In *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Philadelphia, USA*, 2009.
  - [130] M. Briska, Metzger G., and K. P. Thiel. Method for removing borosilicate and boron rich oxides from a silicon body prior to doping silicon bodies with a SiB<sub>6</sub> solid source, 1982.
  - [131] K. M. Whittle and G. L. Vick. Control of boron diffusion from a pyrolitic borosilicate glass source. *Journal of the Electrochemical Society*, 116 :645–648, 1969.
  - [132] J.-G. Kim, B.-J. Cho, and C.-K. Kim. Aes study of rapid thermal boron diffusion into silicon from a solid diffusion source in oxygen ambient. *Journal of the Electrochemical Society*, 137 :2857–2860, 1990.
  - [133] G. Hoffmann, A. Nagy, and L. Puskas. Investigation of the diffusion parameters of the BSG system by infrared absorption. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 8 :1044, 1975.
  - [134] F. S. Becker, D. Pawlik, H. Schäfer, and G. Staudigl. Process and film characterization of low pressure tetraethylorthosilicate–borophosphosilicate glass. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 4(3) :732–744, 1986.
  - [135] R. A. Levy, P. K. Gallagher, and F. Schrey. A new LPCVD technique of producing borophosphosilicate glass films by injection of miscible liquid precursors. *Journal of the Electrochemical Society*, 134 :430–437, 1987.
  - [136] H. J. Boer. Liquid injection system based on mass flow controllers. *Solid State Technology*, - :149–151, 1996.
  - [137] K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu, and K. Maeda. Doped silicon oxide deposition by atmospheric pressure and low temperature chemical vapor deposition using tetraethoxysilane and ozone. *Journal of the Electrochemical Society*, 138 :3019–3024, 1991.
  - [138] D.M. Hansen, D. Charters, Y.L. Au, W.K. Mak, P.D. Tejasukmana, W.And Moran, and T.F. Kuech. Mechanistic study of borosilicate glass growth by low-pressure chemical vapor deposition from tetraethylorthosilicate and trimethylborate. *Journal of Electronic Materials*, 29 :1312–1318, 2000.
  - [139] A. S. Tenney and J. Wong. Vibrational spectra of vapor-deposited binary borosilicate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 56(11) :5516–5523, 1972.

- [140] R. Doering and Y. Nishi, editors. *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. Taylor & Francis, 2007.
- [141] S. H. Wemple, D. A. Pinnow, T. C. Rich, R. E. Jaeger, and L. G. Van Uitert. Binary SiO<sub>2</sub>-BO<sub>3</sub> glass system : Refractive index behavior and energy gap considerations. *Journal of Applied Physics*, 44(12) :5432–5437, 1973.
- [142] A. Kränzl, R. Kopecek, K. Peter, A. Schneider, and P. Fath. Industrial  $\eta=15.5\%$  mc-si solar cells with boron bsf and open rear contact. In *Proceedings of the 20th European Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spain*, 2005.
- [143] S. F. Guo and Chen W.S. A model for boron deposition in silicon using BBr<sub>3</sub> source. *Journal of the Electrochemical Society*, 129 :1592–1596, 1982.
- [144] J. Wong. Differential infrared (DIR) studies of CVD borosilicate films. *Journal of the Electrochemical Society*, 127 :62–67, 1980.
- [145] F. Horng, R. H. and Chena, D. S. Wuub, and T. Y. Linb. Refractive index behavior of boron-doped silica films by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 92 :387–390, 1996.
- [146] E. Dominguez, E. Lora-Tamayo, B. Blanchard, and J. Bellanato. Analytic study of the Si-B phase when B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is diffused in Si. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(9) :1521–1524, 1978.
- [147] A. S. Tenney. Nondestructive determination of the composition and thickness of thin films of pyrolytically deposited borosilicate glass by infrared absorption. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(10) :1658–1661, 1971.
- [148] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J.-F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, and M. Lemiti. Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 :2319–2328, 2006.
- [149] H. H. Berger. Models for contacts to planar devices. *Solid-State Electronics*, 15(2) :145 – 158, 1972.
- [150] A. F. Stassen, M. Koppes, Y. Komatsu, and A. Weeber. Further improvements in surface modification of mc silicon solar cells : comparison of different post-PSG cleans suitable for inline emitters. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2009.
- [151] A. Slade. *Boron tribromide sourced boron diffusions for silicon solar cells*. PhD thesis, Australian National University, 2003.
- [152] S. Sivothythaman, B. Hartiti, J. Nijs, A. Barhdadi, M. Rodot, J. Muller, W. Laureys, and D. Sarti. High efficiency multicrystalline silicon solar cells : Comparison between conventional and rapid thermal processes,. In *Proceedings of the 12th European PVSEC, Amsterdam, Holland*, pages 47 – 51, 1994.
- [153] E. Schneiderlöchner, R. Preu, R. Ludmann, and S. Glunz. Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 10 :29–34, 2002.
- [154] G. Agostinelli, P. Choulat, H.F.W. Dekkers, Y. Ma, and G. Beaucarne. Silicon solar cells on ultra-thin substrates for large scale production. In *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany*, 2006.
- [155] A. Wang, J. Zhao, and M. A. Green. 24% efficient silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 57 :602, 1990.
- [156] J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green. 24.5 % efficiency silicon pert cells on mcz substrates and 24.7efficiency perl cells on fz substrates. *Progress In Photovoltaics : Research And Applications*, 7 :471–474, 1999.



- 
- [157] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 35). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18 :144 – 150, 2010.
- [158] A. Cuevas. The early history of bifacial solar cells. In *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain*, 2005.
- [159] B. Bazer-Bachi, A. Sabac, R. Monna, J. Jourdan, and M. Lemiti. Back to back technique for P and B doping using planar source diffusion. In *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milano, Italy*, 2007.
- [160] T. Krygowski and A. Rohatgi. A novel approach toward the simultaneous diffusion of boron and phosphorus in silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(1) :346–349, 1997.
- [161] G. Bueno, I. Freire, K. Varner, L. Pérez, R. Lago, J.C. Jimeno, J. Salami, H. Kerp, K. Albertsen, and A. Shaikh. Simultaneous diffusion of screen printed boron and phosphorus paste for bifacial silicon solar cells. In *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain*, 2005.
- [162] J. M. Gee, M. D. Bode, and B. Silva. Boron-doped back-surface fields using an aluminum-alloy process. In *Conference Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997.
- [163] H. Plagwitz, M. Schaper, J. Schmidt, B. Terheiden, and R. Brendel. Analytical model for the optimization of locally contacted solar cells. In *Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2005.
- [164] D. Kray and K. R. McIntosh. Analysis of ultrathin high-efficiency silicon solar cells. *Physica Status Solidi (a)*, 206 :1647–1654, 2009.
- [165] B. Karunagaran, S.J. Chung, S. Velumani, and E.-K. Suh. Effect of rapid thermal annealing on the properties of PECVD SiNx thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 106(1) :130 – 133, 2007.
- [166] F. W. Chen, T.-T. A. Li, and J. E. Cotter. Passivation of boron emitters on n-type silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride. *Applied Physics Letters*, 88 :263514.1–263514.3, 2006.
- [167] F. Chen, I. Romijn, A. Weeber, J. Tan, B. Hallam, and J. Cotte. Relationship between pecvd silicon nitride film composition and surface and edge passivation. In *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milan, Italy*, 2007.
- [168] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 89(4) :042112, 2006.
- [169] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W. Dekkers, S. De Wolf, and G. Beaucarne. Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90(18-19) :3438 – 3443, 2006. 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference.
- [170] M.S. Bae. *Very shallow p-n junctions with boron-rich layers and applications as high efficiency p+/n photovoltaic junctions*. PhD thesis, Columbia University, 1979.
- [171] M. Rinio, A. Yodyunyong, M. Pirker, S. Keipert, T. Buonassisi, and D. Borchert. Defect redistribution by low temperature annealing in ingot silicon solar cells. In *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain*, 2008.

- [172] M. Rinio, A. Yodyunyong, M. Pirker, T. Zhang, D. Günther, P. Botchak, S. Keipert, M. Borchert, D. and Heuer, and A. Montesdeoca-Santana. New results using a low temperature anneal on processing of multicrystalline solar cells. In *Proceedings of the 24th European Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany*, 2009.
- [173] Rafael Krain, Sandra Herlufsen, and Jan Schmidt. Internal gettering of iron in multicrystalline silicon at low temperature. *Applied Physics Letters*, 93(15) :152108, 2008.
- [174] T. Buck, R. Kopecek, J. Libal, A. Herguth, K. Peter, I. Röver, K. Wambach, and B. Geerligs. Industrial screen printed n-type silicon solar cells with front boron emitter and efficiencies exceeding 17%. In *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany*, 2006.
- [175] D. K. Schroder. *Semiconductor Material And Device Characterization*. Wiley-Interscience, 1998.
- [176] F.M. Davis. Measurement of sheet resistivities with four point probe. *The Bell System Technical Journal*, 37 :711–718, 1958.
- [177] B. Boittiaux. La structure métal-semiconducteur - le contact ohmique. <http://www.polytech-lille.fr/cours-atome-circuit-integre/unip/unip550.htm>, 2004.
- [178] P. Lévêque. *Caractérisation Des Matériaux Et Composants*. CNRS-InESS, -.
- [179] R. Sinton and A. Cuevas. Contactless determination of current–voltage characteristics and minoritycarrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :2510–2512, 1996.
- [180] H. Nagel, C. Berge, and A. G. Aberle. Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 86 :6218–6221, 1999.
- [181] D. E. Kane and R. M. Swanson. Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method. In *Proceedings of the 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 578–583, 1985.
- [182] C. Reichel, F. Granek, J. Benick, O. Schultz-Wittmann, and S. W. Glunz. Comparison of emitter saturation current densities determined by quasi-steady-state photoconductance measurements of effective carrier lifetimes at high and low injections. In *Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain*, 2008.
- [183] A. Cuevas and D. Macdonald. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. *Solar Energy*, 76 :255–262, 2004.
- [184] M. Macdonald, D. and Kerr and A. Cuevas. Boron-related minority-carrier trapping centers in p-type silicon. *Applied Physics Letters*, 75 :1571, 1999.
- [185] S. Dauwe. *Low Temperature Surface Passivation of Crystalline Silicon and its Application to Rear Side of Solar Cells*. PhD thesis, Universitat Hanover, 2004.
- [186] R. A. Sinton and A. Cuevas. A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization. In *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, Scotland*, page 1152–1155, 2000.
- [187] A. Mette, D. Pysch, G. Emanuel, D. Erath, R. Preu, and S. W. Glunz. Series resistance characterization of industrial silicon solar cells with screen-printed contacts using hotmelt paste. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 15 :493–505, 2007.
- [188] Ninel Bordin, Lev Kreinin, and Naftali Eisenberg. The use of the self-calibration method for accurate determination of silicon solar cell internal quantum efficiency. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 63(3) :247 – 257, 2000.



# Annexes



## Annexe A

# Recette standard pour une diffusion phosphore via le four Lydop

Le procédé de diffusion contient toujours les mêmes étapes dont les paramètres (temps, température, flux de gaz, pression) peuvent être modifiés. Le tableau A.1 décrit les différentes étapes typiques d'un run de diffusion Lydop.

Le procédé Lydop correspond seulement à un prédépôt. Comme nous l'avons vu dans la section 4.2, dans le cas d'un prédépôt, la quantité de phosphore est infinie, alors qu'elle est finie dans le cas d'une redistribution (ang. drive-in). Le nom de « drive in » (étape 12) n'est donc pas tout à fait approprié, vu que l'on n'assiste pas à une redistribution, mais plutôt à une prolongation du prédépôt (car la source en phosphore est toujours présente), sans modifier la concentration en surface de phosphore.

Des étapes annexes sont ajoutées en fin de run afin de purger les lignes pour sécuriser le système. Si une surpression apparaît dans le barboteur, le programme est directement envoyé à ces étapes.

Etape n°	Nom	Description.
1	Idle	Garde le four à une température d'environ 750°C, le pompage est actif (statut repos).
2	Pump down	Pompage.
3	Pump down 2	Commence la montée en température.
4	Purge	Purge le tube.
5	Pump down 3	Mise sous vide tout en continuant la montée en température.
6	Leak Check	Vérifie qu'il n'y a pas de fuite dans le tube
7	Temp stab 1	Stabilisation à la température de diffusion, à une pression de 500 mbars. Cette étape est effectuée en présence d'oxygène pour permettre la formation d'un oxyde fin protégeant le silicium contre la réaction avec le chlore. La pression de 500 mbars permet une stabilisation en température plus rapide du fait d'une meilleure répartition thermique à haute pression.
8	Temp stab 2	Stabilisation en température et en pression de diffusion.
9	$POCl_3$ in	Introduction du $POCl_3$ progressivement dans l'enceinte du tube
10	Predep	Permet le dépôt de verre de phosphore sur les wafers.
11	$POCl_3$ purge	Les lignes sont purgées afin d'éviter sa corrosion, ou une formation d'acide phosphorique dans les lignes.
12	Drive in	La diffusion du phosphore est prolongée, se faisant toujours à partir du verre de phosphore déposé pendant l'étape 9. Cette étape est effectuée avec de l'oxygène permettant l'OED.
13	Pump down	Début du refroidissement. Pompage
14	$N_2$ Clean	Nettoyage du tube par un débit d'azote.
15	Backfill	De l'azote est introduit dans le tube, afin de remonter la pression dans le tube et d'éviter la condensation d'acide.
16	End	Etape finale.

TAB. A.1 – Description des étapes d'une recette Lydop

## Annexe B

# Caractérisation du dopage

Tout au long de la thèse, nous avons utilisé des méthodes différentes afin de caractériser le dopage obtenu par diffusion, que ce soit du bore ou du phosphore. L'annexe qui suit présente les différentes caractérisations qui ont permis la détermination du type, du dopage et du profil de dopage.

### 1 Mesure de type - Méthodes thermoélectrique et redressement

Nous le verrons plus bas, la détermination de la résistivité nécessite la connaissance du type de dopage. De plus, dans le cadre de la thèse, nous avons cherché à obtenir un dopage de type P à partir d'un oxyde dopé. La mesure du type a donc été nécessaire afin de s'assurer que le dopage était effectif.

Deux méthodes existent, qui permettent de déterminer le type, selon le dopage de la zone.

#### 1.1 Méthode redressement - Dopage faible

La méthode par redressement s'effectue à l'aide de 3 pointes alignées. Elle repose sur le fait que selon le dopage, le contact entre le métal va donner naissance à une diode Schottky. La figure B.1 décrit ce fait.

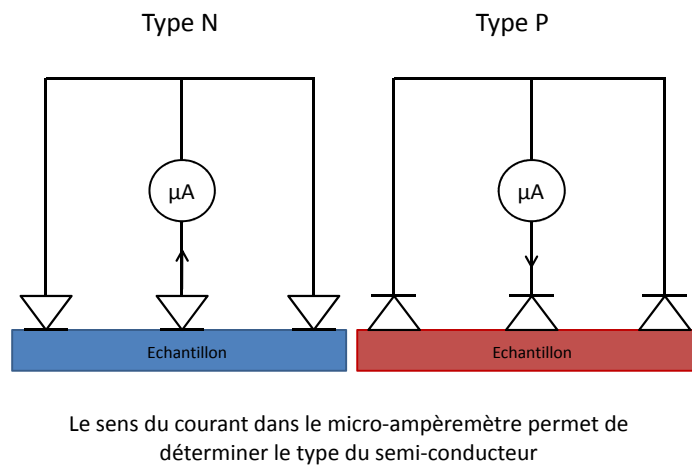


FIG. B.1 – Dispositif utilisé pour la détermination du type par la méthode redressement

Ainsi, le contact métal/semi-conducteur va engendrer la création d'une diode Schottky. Se-



lon le type du semi-conducteur, elle est orientée dans un sens, ou dans l'autre. Le courant mesuré dans le micro-ampèremètre est le courant de saturation de la diode, qui dépend du sens de la diode, et donc du type. Ainsi, selon le signe du courant, il est possible de déterminer le type.

Lorsque l'échantillon est très fortement dopé, le contact métal semi-conducteur n'est plus de type Schottky. Dans ce cas, le semi-conducteur est dégénéré et la contact devient ohmique. La méthode par redressement n'est alors plus valable. Elle sera donc applicable pour des résistivités supérieures à  $1 \Omega.cm$ .

Une petite astuce permet de s'assurer que la méthode par redressement n'est pas valable. Le dispositif comprend un milli-ampèremètre, qui permet de mesurer le courant circulant dans les trois pointes. Lorsque la méthode fonctionne, ce courant n'est pas visible sur le milli-ampèremètre. Par contre, lorsque le contact devient ohmique, un courant est mesuré par ce dernier, courant issu du contact ohmique entre les pointes et le semi-conducteur. Il est alors nécessaire d'utiliser la méthode thermoélectrique.

## 1.2 Méthode thermoélectrique

La méthode thermoélectrique permet de déterminer le type grâce au gradient de concentration qui peut apparaître lorsqu'une partie de l'échantillon est chauffée. En effet, une élévation locale de la température entraîne la génération de porteurs, qui établissent un gradient de concentration. Les porteurs diffusent alors afin de rétablir les conditions d'équilibre. Il en résulte donc un courant de diffusion qui, selon le type de semi-conducteur, sera soit positif, soit négatif.

Le système utilisé comprend deux pointes, l'une chauffée, l'autre non. La chauffage local sur une des pointes permet d'établir le gradient de concentration nécessaire à la création du courant de diffusion, mesuré par un micro-ampèremètre

Lorsque l'échantillon est faiblement dopé, les porteurs générés thermiquement ne sont pas en nombre suffisant pour que le micro-ampèremètre puisse mesurer le courant, avec un chauffage raisonnable. Ainsi, cette méthode est valable pour des résistivités inférieures à  $1 \Omega.cm$ .

C'est cette méthode qui a été utilisée durant la thèse afin de s'assurer de l'existence d'une couche fortement dopée en surface.

## 2 Mesure de la résistance carrée - Méthode 4 pointes

### 2.1 Mesure de la résistivité par la méthode 4 pointes

La méthode 4 pointes est une mesure non destructive. Elle permet de mesurer la résistivité. Quatre pointes, généralement alignées, à égale distance les unes des autres, mesurent le courant et la tension comme le montre la figure B.2.

Le potentiel  $V$  à une distance  $r$  d'une électrode délivrant un courant  $I$  dans un matériel de résistivité  $\rho$  est [175] :

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (B.1)$$

Dans le cas d'un échantillon semi infini, avec un courant entrant dans la point 1 et sortant de la pointe 4, la tension  $V$  à la pointe 2 est :

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi r} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (B.2)$$

où  $r_1$  et  $r_2$  sont les distances des pointes 1 et 4 à la pointe 2.

Donc, si  $s_1$ ,  $s_2$  et  $s_3$  sont les distances entre les pointes, comme présenté sur la figure B.2, l'équation B.2 devient :

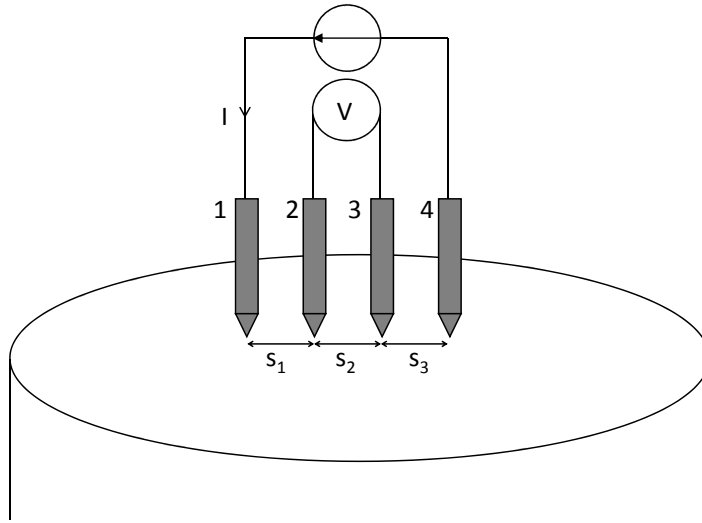


FIG. B.2 – Dispositif 4 pointes, dans le cas d'un échantillon semi-infini.

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi r} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (\text{B.3})$$

Ainsi, la tension totale  $V$ , mesurée entre les pointes 2 et 3 pourra s'écrire :

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \left( \frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right) \quad (\text{B.4})$$

Dans la majorité des cas, l'espacement entre les pointes est le même. L'équation B.3 se simplifie alors :

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r s} \quad (\text{B.5})$$

Le mesure du courant entre les pointes 1 et 4 et de la tension entre les pointes 2 et 3 permet donc de déterminer la résistivité. Généralement, les échantillons mesurés ne sont pas semi infinis comme il a été supposé plus haut. Il faut donc introduire un facteur correctif  $F$ . La résistivité  $\rho$  s'écrira donc :

$$\rho = \frac{2\pi r s V}{I} F \quad (\text{B.6})$$

où  $F$  est le facteur correctif, qui comprend trois composantes  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  tel que :

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (\text{B.7})$$

$F_1$  représente la correction par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.

$F_2$  corrige les imprécisions sur les dimensions latérales.

$F_3$  est le facteur de correction de la position des pointes par rapport au bord de l'échantillon.

A l'aide de ces trois facteurs, la résistivité peut être mesurée pour n'importe quel type d'échantillon. Lorsque  $e \leq \frac{s}{2}$ ,

$$F_1 = \frac{e/s}{2 \ln 2} \quad (\text{B.8})$$

Ce qui est le cas avec notre dispositif et les épaisseurs de nos échantillons.

En ce qui concerne le facteur  $F_2$ , pour un carré ou un rectangle dont la largeur est 50 fois plus grande que l'espacement entre les pointes :

$$F_2 = \frac{\pi}{\ln 2} \quad (\text{B.9})$$

Dans le cas où la taille de l'échantillon est plus petite, le facteur  $F_2$  peut être déterminé selon la taille de l'échantillon [176].

Enfin, le facteur  $F_3$  prend en compte l'emplacement des pointes par rapport aux bords de l'échantillon. Il est possible d'évaluer ce facteur à partir d'abaques de référence [175]. Dans notre cas, nous supposons que nous sommes suffisamment éloignés du bord pour le prendre égal à 1.

D'après les équations B.6, B.7, B.8 et B.9, la résistivité  $\rho$  s'écrit donc :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} e = 4,532 \frac{V}{I} e \quad (\text{B.10})$$

La détermination de la résistivité implique donc la connaissance du courant et de la tension, mais également de l'épaisseur de l'échantillon.

Lorsque le dopage est réparti également sur toute l'épaisseur de l'échantillon, l'équation B.10 permet de remonter à la résistivité de l'échantillon, puis au dopage, en utilisant l'abaque présenté figure B.3. La seule contrainte dans ce cas est la connaissance du type de dopage, dont nous avons vu les techniques de détermination dans la section précédente.

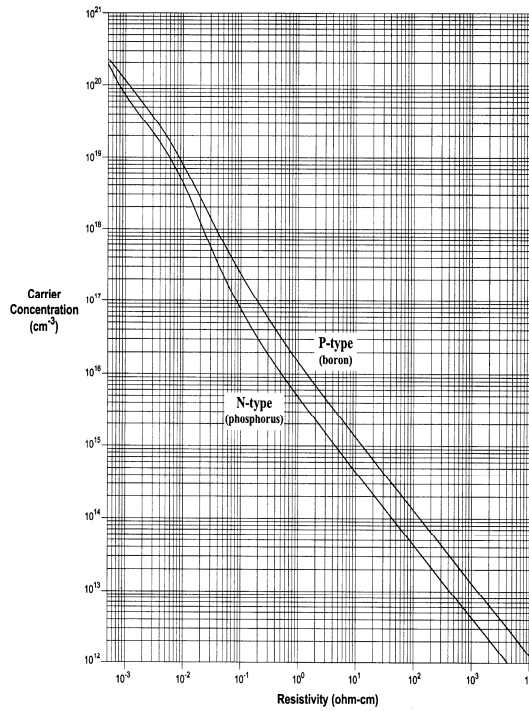


FIG. B.3 – Résistivité en fonction du dopage et du type de dopant [175].

Cependant, si l'épaisseur est inconnue, il est nécessaire d'introduire un paramètre supplémentaire, appelé résistance carrée

## 2.2 Détermination de la résistance carrée

Dans le cas où la zone fortement dopée est formée seulement à la surface, il est plus difficile d'évaluer l'épaisseur et par conséquent de remonter à la résistivité et au dopage. La résistance carrée sera donc le paramètre permettant d'évaluer le dopage. Elle se définit comme :

$$R_{sq} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{B.11})$$

où avec  $R_{sq}$  est la résistance superficielle en  $\Omega$ ,  $\rho$  la résistivité en  $\Omega.cm$  et  $e$  l'épaisseur de la zone dopée en  $cm$ . On utilise souvent l'unité  $\Omega/sq$  (ohms carrés) pour la résistance superficielle ce qui peut s'expliquer par la définition originelle de la résistance superficielle. La résistance carrée est définie par la résistance mesurée entre 2 contacts parfaits larges de 1 cm et distants de 1 cm [177].

A partir de la mesure 4 pointes, il est donc également possible de déterminer la résistance carrée :

$$R_{sq} = 4,532 \frac{V}{I} \quad (\text{B.12})$$

La résistance carrée ne dépend donc pas de l'épaisseur. Ce paramètre est très utile pour la détermination d'un dopage superficiel.

Il est cependant important de connaître le type du substrat sur lequel la zone fortement dopée est diffusée. Ainsi, dans le cas où le dopage est de type opposé au type du substrat, les lignes de courant créées sont limitées par le changement de type, la détermination est aisée. Par contre, si le dopage de la zone diffusée est de même type que le substrat, nous considérons que la résistance carrée mesurée par les 4 pointes est celle de tout l'échantillon  $R_{total}$  :

$$\frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{R_{substrat}} + \frac{1}{R_{sq}} \quad (\text{B.13})$$

La connaissance de l'épaisseur et de la résistivité du substrat permet de remonter à la résistance du substrat  $R_{substrat}$ . La mesure nous donne  $R_{total}$ . Nous évaluons alors  $R_{sq}$  comme :

$$R_{sq} = \frac{R_{total} R_{substrat}}{R_{substrat} - R_{total}} \quad (\text{B.14})$$

### 3 Mesure du profil de dopant - SIMS

Le principale inconvénient de la mesure 4 pointes est qu'elle ne permet pas de déterminer l'épaisseur exacte de la couche diffusée, ainsi que la concentration en surface. Ainsi, deux mêmes résistances carrées peuvent donner naissance à des profils de dopage complètement différents. La détermination du profil de dopant peut être obtenu par la Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires(ang. SIMS pour Secondary Ion Mass Spectroscopy).

La base de la technique repose sur la pulvérisation de la surface d'un échantillon par bombardement d'ions primaires, qui sont accélérés et focalisés sur la surface de l'échantillon. Ce bombardement entraîne l'éjection d'atomes et de molécules neutres, mais également d'ions positifs et négatifs, hors de la surface. Provenant d'une très faible profondeur de la surface bombardée, ces ions libérés peuvent être analysés en masse, par une séparation électrostatique et magnétique. Selon la source d'ions primaires, ainsi que le détecteur utilisé en sortie, il sera possible d'accéder à la composition chimique et sur la concentration relative des éléments sélectionnés.

Le profil de dopant est obtenu du fait que l'analyse est effectuée dans le temps. Ainsi, à mesure que le faisceau d'ions pulvérise la surface, un cratère se forme et un profil d'ions secondaires est obtenu en fonction du temps d'analyse, c'est à dire en fonction de la profondeur sondée.

On pourra se référer aux écrits de Bentzen [107] ou Lévêque [178] pour plus d'informations sur le fonctionnement du SIMS.

Il est cependant nécessaire de prendre cette mesure avec précaution. En effet, la technique permet de déterminer la concentration en dopant **chimique**. Elle comprend donc les dopants actifs électriquement mais également ceux qui ne participent pas à la conduction.



## Annexe C

# Caractérisation des cellules photovoltaïques

Cette annexe s'adresse particulièrement à ceux qui vont suivre... Elle propose, en plus d'une description succincte des techniques de caractérisation les plus employées pour les cellules solaires, les techniques employées lors de la thèse afin d'avoir une caractérisation la plus précise possible.

### 1 Mesure de la durée de vie

La mesure de durée de vie est une méthode de caractérisation importante pour la compréhension des effets des différentes étapes de la fabrication de la cellule solaire sur la qualité du matériau.

#### 1.1 Concept de durée de vie effective

La durée de vie est affectée par un ensemble de mécanismes de recombinaison, qui peuvent avoir lieu simultanément. Afin de prendre en compte tous ces mécanismes, on fait appel au concept de taux de recombinaison effectif et de durée de vie effective. Le taux de recombinaison effectif  $U_{eff}$  correspond donc à la somme des différents taux de recombinaison ayant lieu dans le matériau :

$$U_{eff} = U_{rad} + U_{Auger} + U_{SRH} + U_{surface} + U_{em} \quad (C.1)$$

La durée de vie effective peut alors être déduite :

$$\tau_{eff} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{surface}} + \frac{1}{\tau_{em}} \quad (C.2)$$

Les trois premiers termes de ces équations correspondent aux recombinaisons en volume, que nous écrirons  $\tau_b$ . Dans le cas du silicium, les recombinaisons radiatives sont négligeables.

La mesure de durée de vie donnant la durée de vie effective, il va donc être complexe de séparer les différents mécanismes de durée de vie. Il faudra donc judicieusement utiliser les relations ci dessus pour se placer dans des cas particuliers permettant d'évaluer la durée de vie due à l'un des mécanismes.

#### 1.2 Mesure de durée de vie par décroissance de photoconductivité

La durée de vie effective est évaluée à partir d'une mesure de décroissance de photoconductivité en fonction du temps, provoquée par un flash. En effet, l'équation de continuité relie ces

deux dernières :

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - U + \frac{1}{q} \frac{dJ}{dx} \quad (C.3)$$

Dans le cas où la photogénération est uniforme et où il n'y a pas de recombinaisons en surface, on peut supposer que le champ dans l'échantillon est nul et que la concentration en charge est homogène. Le terme décrivant le courant s'annule alors. La durée de vie effective s'écrit alors :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}} \quad (C.4)$$

La détermination de la durée de vie effective passe donc par la connaissance des variations du taux de génération ainsi que du niveau d'injection en fonction du temps.

Le taux de génération s'écrit :

$$G(t) = \frac{I(t) f_{abs} N_{ph}}{w} \quad (C.5)$$

avec  $I(t)$ , l'intensité lumineuse au temps  $t$  (en suns). Cette quantité est mesurée à partir d'une cellule de référence, dont on connaît la correspondance tension/intensité lumineuse ( $1sun = 5,73.10^{-3}suns$ ).  $f_{abs}$  est la fraction de photons absorbés par l'échantillon. On prend généralement  $f_{abs} = 0,7$  pour un échantillon de silicium poli-optique, et  $f_{abs} = 0,9$  pour un échantillon recouvert d'une couche anti-reflet.  $N_{ph}$  est le nombre de photons incidents, par  $cm^2$  par seconde dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du silicium. A 1 sun,  $N_{ph} = \frac{0,038}{q} = 2,37.10^{17}cm^{-3}$ . L'utilisation d'une cellule de référence permet donc la détermination du taux de génération à chaque instant.

La mesure de décroissance de photoconductivité permet de remonter au niveau d'injection par la relation :

$$\Delta n = \frac{\Delta \sigma(t)}{qw(\mu_n + \mu_p)} \quad (C.6)$$

où  $w$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités, dont les valeurs peuvent être déterminées en fonction du dopage et du niveau d'injection. Ces valeurs peuvent être trouvées en se référant au travail de Sinton et Cuevas [179].  $\Delta \sigma(t)$ , la variation de photoconductivité est déterminée à partir d'un pont radio fréquence, qui, à mesure que la conductivité de l'échantillon varie, modifie sa tension de sortie. La relation C.7 permet de remonter à la conductivité à tout moment :

$$\Delta \sigma = a(V - c)^2 + b(V - c) \quad (C.7)$$

avec  $a$ ,  $b$  et  $c$  des valeurs de calibration :  $a = 0,00125$ ,  $b = 0,03229$  et  $c = 0,08856$ . La différence de photoconductivité correspond alors à la différence entre la photoconductivité au temps  $t$  et la conductivité sous obscurité.

Il est important d'effectuer un étalonnage du pont avant chaque série de mesure avec un échantillon faiblement dopé. Un bon moyen de valider l'étalonnage est de vérifier la valeur de la résistivité (ohm.cm), correspondant à l'inverse de la conductivité sous obscurité, obtenue pendant l'étalonnage.

De l'équation C.4 ressortent deux approches simplifiées qui sont utilisées pour la mesure de durée de vie.

### Le mode transitoire (Transient)

L'injection de porteurs est effectuée par un flash très court (de 15 ms environ). Le mesure débute lorsque le taux de génération est quasiment nul, et l'équation C.4 devient :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n(t)}{-\frac{d\Delta n(t)}{dt}} \quad (C.8)$$

Cette méthode de mesure suppose que la durée de vie des porteurs est suffisamment élevée pour que l'on puisse encore mesurer une conductivité alors qu'on ne génère plus de porteurs. Elle n'est donc applicable que pour des échantillons dont la durée de vie est supérieure à  $50 \mu s$  [99]. Par contre, la mesure ne dépend que de la mesure de conductivité ; il n'est pas nécessaire d'évaluer l'intensité lumineuse.

De plus, le flash étant très court, le niveau d'injection ne peut pas atteindre des valeurs bien supérieures à  $10^{15} cm^{-3}$ .

### Le mode quasi stationnaire (QSS)

Afin de pouvoir mesurer des durées de vie plus faible, Sinton et Cuevas ont introduit le mode quasi stationnaire [99], où l'on peut considérer que la génération des paires électron trou est en équilibre avec la recombinaison de ces mêmes paires, donc que la variation temporelle du niveau d'injection est nulle.

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G} \quad (C.9)$$

Dans le mode QSS, la durée de vie est déterminée pour chaque intensité lumineuse en utilisant l'équation C.9. Cette méthode permet de mesurer des faibles durées de vie, le taux de génération restant élevé durant tout le flash. Elle permet aussi d'atteindre des niveaux d'injection élevés (supérieurs à  $10^{16} cm^{-3}$ ), pour des échantillons ayant une durée de vie élevée.

Cependant, la mesure du taux de génération qui implique la connaissance des termes donnés dans l'équation C.5 induit des incertitudes de mesures.

### Le mode généralisé (Generalized)

Nagel et al. [180] ont introduit le mode "Generalized", faisant un lien entre les deux méthodes précédentes. Ils ont montré qu'il existe un intervalle de durée de vie pour lequel les approximations des méthodes QSS et Transitoire entraînent des erreurs considérables. Ils proposent donc d'utiliser l'équation C.4. Ainsi, par exemple, le mode QSS peut surestimer  $\tau_{eff}$  de 40 % aux faibles taux d'injection, révélant ainsi l'intérêt d'utiliser le mode généralisé.

### Extraction de la résistance carrée à partir de la mesure Sinton

La mesure de durée de vie permet de remonter à la conductivité de l'échantillon, conductivité sous obscurité comprise. Nous l'avons déjà mentionné plus haut, la mesure de conductivité sous obscurité nous donne bien entendu la résistivité de l'échantillon. Le logiciel d'acquisition nous donne d'ailleurs la résistivité ainsi que la résistance correspondant à tout l'échantillon. Considérons un échantillon ayant subi une diffusion Lydop ; il est donc symétrique ; un émetteur est présent de chaque côté. On peut donc modéliser notre échantillon comme une somme de 3 résistances en parallèle : deux ayant la résistance carrée de l'émetteur, une ayant la résistance (facilement convertible en résistivité) du substrat. En considérant  $R_{tot}$  la résistance totale de l'échantillon,  $\rho$  la résistivité du substrat,  $e$  son épaisseur, et  $R_{sq}$  la résistance de l'émetteur, on peut donc écrire :

$$\frac{1}{R_{tot}} = \frac{\rho}{e} + \frac{2}{R_{sq}} \quad (C.10)$$

Il est donc facile d'extraire la résistance carrée de l'émetteur, connaissant la résistivité et l'épaisseur du substrat, ainsi que la résistance totale de l'échantillon (donnée par la mesure) :

$$R_{sq} = \frac{2}{\frac{1}{R_{tot}} - \frac{\rho}{e}} \quad (C.11)$$



Nous appellerons souvent la mesure de durée de vie par décroissance de photoconductance la mesure de durée de vie Sinton.

### 1.3 Analyser les courbes de durée de vie

Les parties précédentes nous ont permis de mettre en valeur les différents mécanismes de durée de vie. La durée de vie effective, quantité variable en fonction du taux d'injection, prend en compte tous les mécanismes de recombinaisons présents dans un substrat. Chaque mécanisme de recombinaison a une dépendance différente en fonction du niveau d'injection (figure C.1).

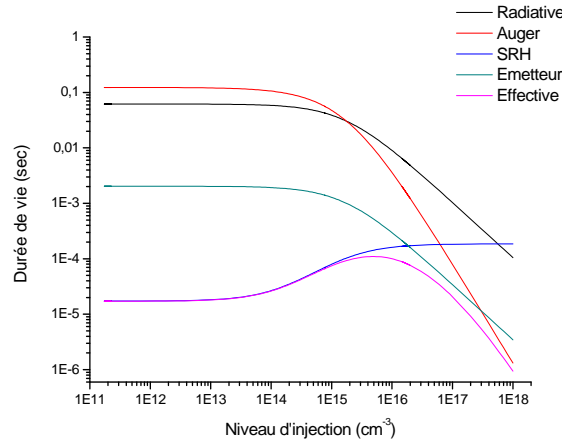


FIG. C.1 – Variation des différents mécanismes de durée de vie (Radiatif, Auger, SRH, Émetteur) et de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection. Les paramètres utilisés pour ces variations sont :  $N_A = 1,7 \cdot 10^{15}$ ,  $\tau_{n0} = 1,69 \cdot 10^{-5}$ ,  $\tau_{p0} = 1,69 \cdot 10^{-4}$  (cas d'un wafer Cz),  $J_{0e} = 335 fA$ .

Ainsi, alors que la durée de vie Auger manifeste son influence aux forts niveaux d'injection, on observe une augmentation de la durée de vie SRH. Par contre, les recombinaisons SRH sont majoritaires aux faibles niveaux d'injection.

Il est donc difficile de remonter aux durées de vie théoriques pour un échantillon quelconque. Néanmoins, il peut être intéressant de remonter à l'influence d'un paramètre traduisant un mécanisme de durée de vie particulier. Pour cela, le choix de conditions d'expérimentation spécifiques peut permettre d'attribuer les variations de durée de vie effective à un phénomène particulier.

La majeure partie de cette étude concerne l'étude de l'émetteur. Voyons maintenant les techniques d'extraction du courant de saturation de l'émetteur à partir des mesures de durée de vie effective.

#### Extraction du courant de saturation de l'émetteur

Il est possible, à partir de la mesure de durée de vie Sinton, d'extraire le courant de saturation  $J_{0e}$ . Si l'on considère un substrat, de type P, dont les deux faces contiennent un émetteur, l'équation C.2 s'écrit alors :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2}{\tau_{em}} \quad (C.12)$$

où le premier terme correspond à la durée de vie dans le substrat, et le deuxième, à la durée de vie dans les deux émetteurs. L'équation C.12 peut également s'écrire de la manière suivante

[14] :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2J_{0e}(\Delta n + N_A)}{qw_b n_i^2} \quad (C.13)$$

C'est à partir de cette équation que repose le principe de l'extraction du courant de saturation de l'émetteur. En effet,  $J_{0e}$  peut être déterminé à partir de la mesure de durée de vie, il dépend du niveau d'injection. Deux techniques d'extraction ont été proposées. La première, développée par Kane et Swanson [181], part d'une structure n+pn+, avec un substrat faiblement dopé, dont la durée de vie effective est évaluée à fort niveau d'injection. Il vient donc :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2J_{0e}\Delta n}{qw_b n_i^2} \text{ avec } \Delta n \gg N_A \quad (C.14)$$

Tracer l'inverse de la durée de vie en fonction du niveau d'injection permet donc d'extraire le courant de saturation de l'émetteur d'une manière simple. Cependant, cette méthode suppose que la durée de vie du substrat  $\tau_b$  ne dépend pas du niveau d'injection, ce qui est faux, surtout à fort niveau d'injection. A fort niveau d'injection, les durées de vie radiative et SRH sont négligeables,  $\tau_b$  peut être considéré comme correspondant à la durée de vie Auger. Il est donc nécessaire, pour une détermination précise du  $J_{0e}$ , de connaître la durée de vie SRH, et l'équation suivante sera appliquée :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_{Auger}} = \frac{2J_{0e}\Delta n}{qw_b n_i^2} \quad (C.15)$$

La détermination du  $J_{0e}$  passe donc par la connaissance de la durée de vie Auger, dont Kerr propose une paramétrisation plus réaliste que la paramétrisation classique [14]. Les travaux de Reichel *et al.* [182] ont récemment confirmé que l'utilisation du modèle Auger de Kerr permet une détermination plus précise du  $J_{0e}$ . C'est donc cette paramétrisation que nous utilisons dans la thèse.

L'autre solution afin de déterminer  $J_{0e}$  est de considérer que le niveau d'injection est bien inférieur au dopage. Dans ce cas, l'équation C.13 devient :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2J_{0e}N_A}{qw_b n_i^2} \text{ avec } \Delta n \ll N_A \quad (C.16)$$

A faible niveau d'injection, la durée de vie effective ne dépend pas du niveau d'injection, mais seulement de la durée de vie du substrat  $\tau_b$ . La détermination du  $J_{0e}$  passe donc par la connaissance de  $\tau_b$ . Afin de déterminer  $\tau_b$ , on néglige les recombinaisons radiatives, et, si l'on considère un substrat de bonne qualité (Fz), on peut alors aussi considérer les recombinaisons SRH comme négligeables.  $\tau_b$  dépend donc seulement des recombinaisons Auger. Dans ce cas, il est donc aussi possible de déterminer le  $J_{0e}$ .

L'étude comparative réalisée par Reichel montre que les deux méthodes d'extraction, soit pour un dopage du substrat faiblement ou fortement dopé, mènent à des résultats semblables. Pour notre part, nous avons utilisé la première méthode, utilisant des émetteurs très faiblement dopés (>500 ohm.cm) et travaillant à haut niveau d'injection.

D'autres méthodes permettent d'extraire d'autres paramètres traduisant les mécanismes de recombinaison. Ces méthodes ne rentrent pas dans le cadre de cette étude. On pourra néanmoins se référer aux travaux de Cuevas et al (revue générale) [183], Kerr (effet Auger) [14], MacDonald et al. (piégeage) [184], Dauwe (surface) [185].

## 2 Mesure de résistance de contact - Méthode TLM

La résistance de contact influe sur la résistance série de la cellule. Cette résistance dépend :

- du matériau,
- du type de dopant,
- du matériau de contact,
- du dopage en surface.

Ces différents paramètres, notamment la concentration en surface, vont permettre d'évaluer l'effet de la formation de la zone fortement dopée sur la résistance série, via la résistance de contact.

Le méthode TLM (ang. Transmition Length Method) permet de déterminer la résistance de contact et plus précisément la longueur de transfert  $L_T$ . Celle-ci caractérise la distance sur laquelle a lieu le transfert de courant entre le métal et le semi-conducteur (figure C.2). Il est aisé de comprendre que plus la résistance carrée de la couche diffusée, ou la résistance de contact entre le métal et le semi-conducteur sont élevées, plus la longueur de transfert sera faible.

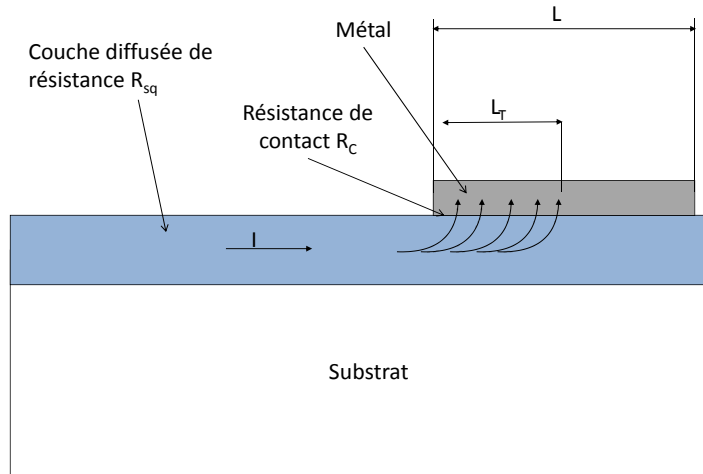


FIG. C.2 – Schéma de principe de la longueur de transfert

Ainsi, Schroder *et al.* ont déterminé la relation reliant la longueur de transfert, la résistance carrée et la résistivité de contact [43] :

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{sh}}} \quad (C.17)$$

La résistivité de contact  $\rho_c$  ( $\Omega.cm^2$ ) correspond à la résistance de contact  $R_c$ , sur une surface de  $1 cm^2$ .

Entre deux contacts, la résistance totale  $R_T$  que rencontre le courant est :

$$R_T = 2R_c + \frac{R_{sh}l}{w} \quad (C.18)$$

Concrètement, nous mesurons la résistance totale entre deux contacts, distants d'une longueur  $l_1$  (figure C.3(a)), puis  $l_2, \dots$ . Nous pouvons ainsi tracer le graphe C.3(b), à partir duquel nous obtenons la résistance de contact et la résistance carrée (équation C.18).

Nous connaissons alors la résistance de contact et la résistance carrée. Il est alors possible d'en déduire la résistivité de contact et la longueur de transfert, à partir de l'équation C.17.

Remarquons que cette méthode de mesure implique deux hypothèses :

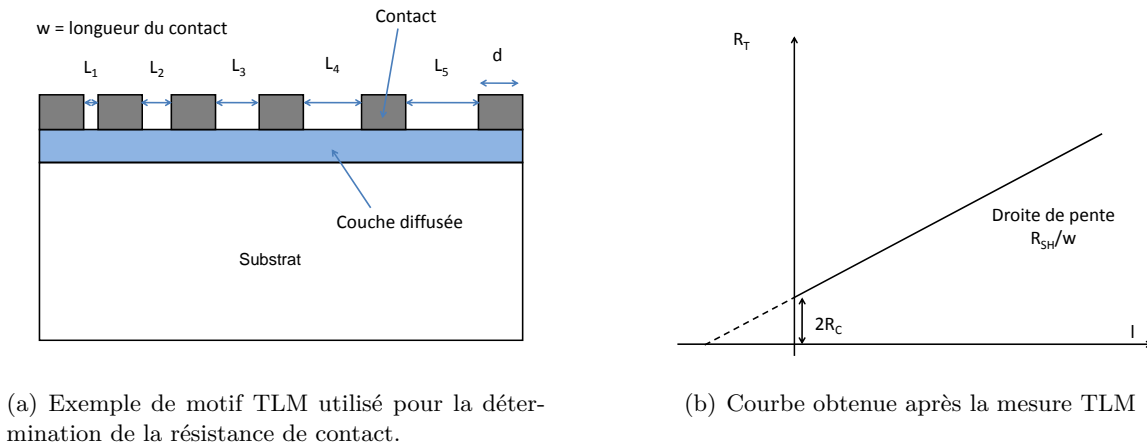


FIG. C.3 – Schémas expliquant le principe de la mesure TLM

- le contact n'est pas allié ; la résistance carrée sous le contact est la même que celle entre les contacts.
- la largeur du contact  $d$  est deux fois supérieure à la longueur du contact  $w$  ; autrement, le contact électrique est long.

### 3 Mesure des caractéristiques électriques et optiques d'une cellule solaire

Différents outils de mesure sont disponibles afin de mesurer les caractéristiques électriques de la cellule, soit le courant de court circuit  $J_{cc}$ , la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ , les résistances série  $R_s$  et parallèle  $R_p$ , le facteur de forme  $FF$ , le rendement  $\eta$ , le rendement quantique interne RQI. Nous allons voir ici les principes des différents outils de mesure, mais le plus important dans cette partie est bien de montrer la fiabilité des mesures, et leur reproductibilité. Nous verrons ainsi quel choix nous avons fait afin de rendre la mesure la plus fiable et comparable possible.

#### 3.1 Mesure des caractéristiques électriques de la cellule - IV et SunVoc

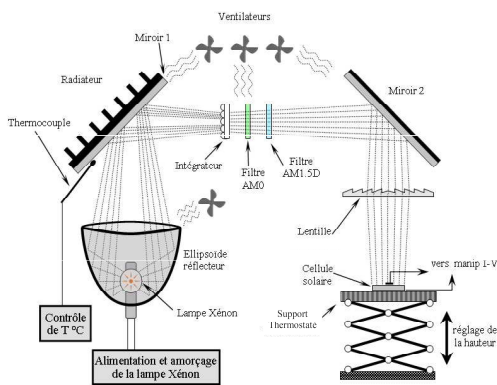
##### 3.1.1 Dispositif de mesure de la caractéristique $I(V)$

La mesure de la caractéristique  $I(V)$  sous éclairnement permet d'extraire la caractéristique courant/tension de la cellule sous éclairnement. A partir de cette mesure, il est possible de déterminer : le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement.

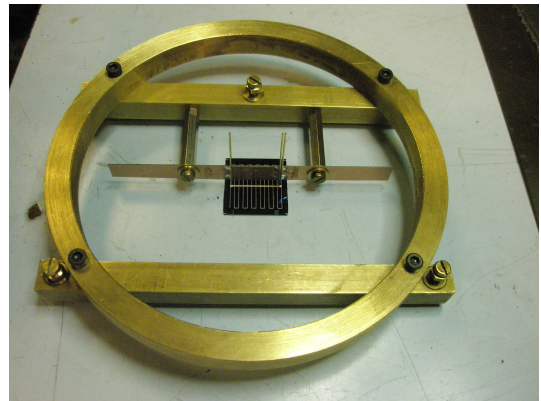
Le simulateur optique utilisé à l'INL est donné figure C.4(a). La lumière est produite par une lampe à arc en xénon située dans un miroir elliptique. Le faisceau généré est dévié par un premier miroir et passe à travers un intégrateur pour homogénéiser spatialement sa puissance. Son spectre est ensuite modifié grâce à un ensemble de filtres (AM0 et AM1.5D) permettant d'ajuster le spectre de la lampe xénon au spectre solaire AM1.5G. Le faisceau est ensuite réfléchi sur un deuxième miroir et focalisé grâce à une lentille de Fresnel.

Les cellules sont disposées perpendiculairement au faisceau sur un support thermostaté à  $25^\circ\text{C}$ . La maîtrise de la température est très importante afin de ne pas modifier la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ . Le support est réglé en hauteur, à l'aide d'une cellule de référence calibrée à l'extérieur, dont le courant est connu.

Les cellules mesurées sont des cellules de  $4\text{ cm}^2$ , qui sont fabriquées sur un wafer 4". Nous découpons les cellules afin de faciliter la mesure. Afin de ne pas générer des porteurs en dehors



(a) Schéma du simulateur [8]



(b) Dispositif de pointes

FIG. C.4 – Schémas expliquant le principe de la mesure  $I(V)$  sous éclairage.

de la zone active, nous disposons un cache. Ceci permet d'obtenir un courant réaliste. La cellule est positionnée au centre du faisceau ; au même endroit où a été placée la cellule de référence lors de la calibration.

Nous avons travaillé à la reproductibilité de la mesure du facteur de forme. Les pointes disponibles, pour la mesure du courant et de la tension en face avant de la cellule, sont des pointes réglables à l'aide d'une vis. Les pointes sont très fines ; selon l'opérateur, le moment, les pointes peuvent être enfoncées avec plus ou moins de pression, ce qui peut fausser la mesure.

Nous avons donc introduit un nouveau système de mesure, comprenant des pointes montées sur ressort, qui exercent la même pression (figure C.4(b)). La pression égale, répartie sur toutes les pointes, permet d'assurer une mesure reproductible.

Remarquons que nous utilisons un système à trois pointes : 2 pointes de courant et une pointe de tension. Utiliser une seule pointe de courant entraînerait une erreur sur le facteur de forme, selon son emplacement (à côté ou à l'opposé de la pointe de tension). Avec de pointes de courant, nous nous assurons de prendre en compte la résistance créée par le bus bar.

Cette méthode peut être couplée à d'autres méthodes, afin d'extraire d'autres paramètres, souvent plus précis. Ainsi, avec la mesure SunVoc, il est possible d'extraire la résistance série de la cellule. Avant de l'aborder, nous allons rapidement décrire le dispositif SunVoc.

### 3.1.2 Dispositif de mesure SunVoc

La méthode SunVoc permet d'obtenir une caractéristique  $I-V$  de la cellule par la mesure du  $V_{co}$  de la cellule en fonction d'une variation d'intensité [186]. Cette caractérisation est réalisée grâce à système d'acquisition qui enregistre simultanément la variation de l'intensité produite par la lampe flash au niveau d'une cellule de référence et la variation de la tension aux bornes de la cellule à mesurer (photo du dispositif figure C.5). Le courant de court circuit n'est pas mesuré par ce système, puisque aucun courant n'est injecté dans la cellule. Il est communiqué par ailleurs à l'ordinateur, issu de la mesure  $I(V)$  sous éclairage.

La mesure SunVoc permet d'extraire les courants d'obscurité de la cellule ( $J_{01}$ ,  $J_{02}$ ), la résistance parallèle, la tension de circuit ouvert et le pseudo-FF. Ce terme correspond au facteur de forme de la cellule sans prendre en compte la résistance série. En effet, comme aucun courant n'est injecté, la cellule ne souffre pas des effets des résistances série. Le pseudo-FF sera donc une image de la résistance parallèle et des courants d'obscurité.

Nous avons déjà noté que la tension de circuit ouvert est très dépendante de la température. Un capteur de température est disposé sous le support de la cellule. Le  $V_{co}$  perd 2,2 mV par



FIG. C.5 – Photo du dispositif SunVoc

degré [12]. Afin de remonter au  $V_{co}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ , on utilisera la formule suivante :

$$V_{co25} = -2,2 \cdot 10^{-3} (25 - T) + V_{co}(T) \quad (\text{C.19})$$

où  $T$  est la température lors de la mesure et  $V_{co}(T)$  la tension de circuit ouvert mesurée.

### 3.1.3 Détermination de la résistance série à partir du SunVoc et de l' $I(V)$ sous éclairement

Nous avons déjà remarqué que la mesure SunVoc ne prend pas en compte la résistance série. Le principe de l'extraction de la résistance série avec les courbes  $I(V)$  et SunVoc repose sur la comparaison des deux courbes (figure C.6).

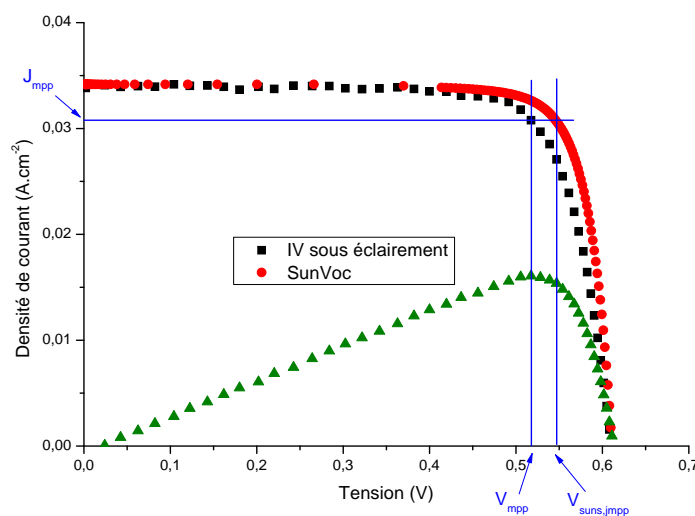


FIG. C.6 – Comparaison des courbes  $I(V)$  obtenues par mesure SunVoc et par  $I(V)$  sous éclairement.

La résistance série peut alors être déterminée à partir de l'équation suivante [187] :

$$R_{s,suns} = \frac{V_{suns,jmpp} - V_{jmpp}}{J_{jmpp}} \quad (C.20)$$

où  $J_{jmpp}$  est le courant à la puissance maximale,  $V_{jmpp}$  est la tension à la puissance maximale et  $V_{suns,jmpp}$  est la tension de la courbe SunVoc correspondant au courant à la puissance maximale de la courbe I(V) sous éclaircissement (voir figure C.6).

Nous pouvons donc déterminer très facilement la résistance série d'une cellule. Cette méthode est par ailleurs une mesure beaucoup plus fiable que la mesure I(V) sous obscurité [187].

### 3.2 De la réponse spectrale au rendement quantique interne

La réponse spectrale correspond au rendement quantique **externe** (EQE) de la cellule solaire. Le rendement quantique externe correspond à la fraction entre le nombre de charges créées sur les photons **incidents**, soit :

$$EQE = \frac{J_{ph}}{qN(\lambda)} \quad (C.21)$$

où  $J_{ph}$  est le courant photogénéré (A),  $q$  la charge électronique (C) et  $N(\lambda)$  le nombre de photons incidents par unité de surface à une longueur d'onde  $\lambda$ .

La cellule solaire ayant une réflectivité non négligeable, on introduit alors le rendement quantique **interne**, correspondant au nombre de charges créées sur les photons **absorbés**, soit :

$$IQE = \frac{J_{ph}}{qN(\lambda)[1 - R(\lambda)]} \quad (C.22)$$

où  $R(\lambda)$  est la réflectivité à une longueur d'onde  $\lambda$ .

#### 3.2.1 Mesure de la réponse spectrale

Nous ne reviendrons pas ici sur le principe de la mesure de la réponse spectrale, largement détaillé dans la thèse de Pierre Papet [8].

#### Calibration de la cellule de référence

La réponse spectrale nécessite l'utilisation d'une cellule de référence. Or, nous nous sommes aperçu que cette cellule avait grandement besoin d'une nouvelle calibration. La calibration de la cellule de référence a été effectuée au laboratoire, permettant d'obtenir un spectre proche de celui mesuré dans d'autres laboratoires. La figure C.7 représente l'EQE de la cellule de référence avant et après calibration. On remarque notamment une augmentation de la réponse de la référence entre 400 et 600 nm. Cette augmentation est due à une dégradation de la face avant de la cellule de référence au fur et à mesure du temps.

En effet, alors que la réponse spectrale doit être inférieure à 1, nous observons sur nos cellules une réponse spectrale, ainsi qu'un rendement quantique interne, supérieur à 1.

Les mesures ayant été effectuées avant la calibration, nous avons néanmoins utilisé la réponse spectrale de la cellule de référence après calibration, ce qui nous permet d'obtenir des valeurs plus réalistes, que ce soit pour l'EQE que pour l'IQE.

#### Évaluation du courant de court circuit

Dans le cas où les résistances séries sont inférieures à  $10 \Omega.cm^2$ , on peut considérer que le courant photogénéré est égal au courant de court-circuit.

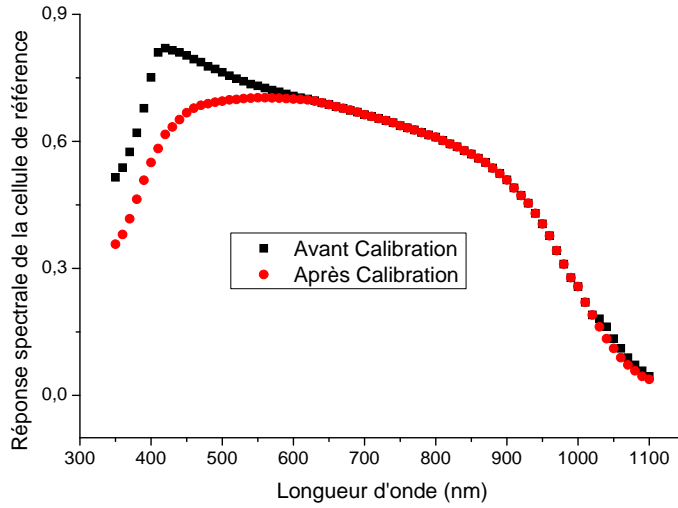


FIG. C.7 – Réponse spectrale de la référence avant et après calibration.

L'équation C.21 devient :

$$EQE = \frac{J_{sc}}{qN(\lambda)} \quad (C.23)$$

Évaluer l'EQE revient donc à déterminer le courant de court circuit. Il est seulement nécessaire de connaître le flux de photons. Lors de la détermination du courant de court circuit, on travaille à AM1.5G. Le flux de photons utilisé sera donc le spectre AM1.5G. En calculant le courant de court circuit  $J_{sc}$  à chaque longueur d'onde, on peut déduire le courant circuit total, égal à la somme des  $J_{sc}$  obtenus pour chaque longueur d'onde.

L'intérêt de la mesure de réponse spectrale est que nous avons travaillé avec un faisceau dont la taille est toujours la même. Afin d'éliminer les incertitudes, nous avons choisi de placer le faisceau entre les contacts. La zone éclairée est donc toujours une zone sans contact, ce qui nous permet de comparer les mesures obtenues d'une cellule à l'autre, et également de comparer facilement le  $J_{sc}$ .

### 3.2.2 Déduction du rendement quantique interne

L'équation C.22 montre qu'il est nécessaire de déterminer le rendement quantique externe et la réflectivité afin d'en déduire le rendement quantique interne. Afin d'être le plus précis possible, nous avons donc effectué la mesure du RQE et de la réflectivité sur la même surface de la cellule, toujours entre les contacts.

Les spectres obtenus nécessitent cependant une normalisation. En effet, la résistance parallèle, la taille du spot, peuvent modifier la mesure de la réponse spectrale [188]. De plus, la réflectivité des cellules n'était pas toujours identique. Nous avons donc choisi de normaliser ces cellules. Dans la majorité des cas, nous comparons les effets portant sur la face avant ou la face arrière de la cellule. On peut donc supposer que la normalisation, effectuée autour de 600 nm, n'affecte ni la face avant, ni la face arrière.







## FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : BAZER-BACHI

Date : 10 mai 2010

Prénoms : Barbara, Maria

TITRE : Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2010-ISAL-0025

École Doctorale : Électronique, Électrotechnique, Automatique

Spécialité : Micro et Nanotechnologies

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis

Côte :

### RÉSUMÉ :

Ce travail de thèse propose un nouveau procédé de fabrication, compatible avec de faibles épaisseurs de substrat. En effet, à mesure que l'épaisseur diminue, la métallisation aluminium sur la face arrière engendre la courbure des cellules, limitant la fabrication des panneaux. L'usage d'un dopage au bore pour remplacer l'aluminium permet d'éviter la courbure. Il implique l'ajout d'une étape de diffusion, considéré comme coûteux. Le travail de cette thèse consiste donc en la diffusion des dopants N et P en une seule étape, par co-diffusion.

La formation de l'émetteur, par dopage N, a été effectuée par diffusion dans un four à basse pression (Lydop). La réduction des recombinaisons dans l'émetteur, dues aux précipités SiP, est étudiée. La variation des paramètres de diffusion permet de constater leur influence sur la qualité passivante de l'émetteur. De plus, une étude du recuit du nitrure de silicium hydrogéné montre que l'hydrogène permet la passivation de l'émetteur.

Le dopage P a été obtenu par la diffusion à partir d'un oxyde dopé au bore déposé par PECVD. La compréhension des mécanismes de diffusion à partir de l'oxyde dopé souligne l'importance de l'adaptation des débits de gaz précurseurs afin d'obtenir un dopage maximal, à une température modérée (850°C).

Une fois les deux techniques maîtrisées, des cellules solaires ont été réalisées au laboratoire et chez Photowatt. L'amélioration de la qualité de l'émetteur permet d'obtenir un gain en rendement de la cellule. La co-diffusion du bore et du phosphore, est également appliquée. Elle permet de réaliser des structures avec des contacts arrière localisés et de constater sa faisabilité sur une cellule industrielle.

MOTS-CLES : photovoltaïque, silicium, dopage, diffusion, bore, phosphore

Laboratoire de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon

Directeur de thèse : Mustapha Lemiti

Président de jury : Gérard Guillot

Composition du jury : Erwann Fourmond, Nam Le Quang, Isabelle Périchaud, Abdellilah Slaoui